

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP03/13604

24.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 8 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 2 5 5 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 2 5 5 8]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

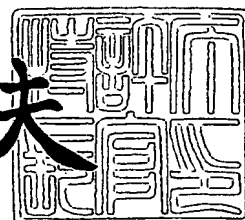
RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 1 月 2 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 253816

【提出日】 平成15年 3月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 63/02

【発明の名称】 樹脂組成物、それを用いた成形品およびその製造方法

【請求項の数】 16

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 矢野 哲哉

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 本間 務

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 見目 敬

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 古崎 眞也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 福井 樹

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社
社内

【氏名】 三原 知恵子

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 樹脂組成物、それを用いた成形品およびその製造方法

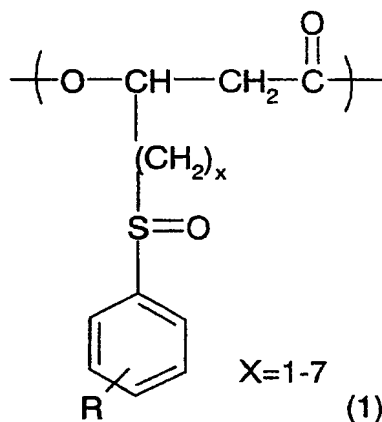
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも 1 種類のユニットをポリマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアルカノエートから成る樹脂(A)と、

前記ユニット(1)(2)を分子中に含まない熱可塑性樹脂(B)とからなる樹脂組成物において、

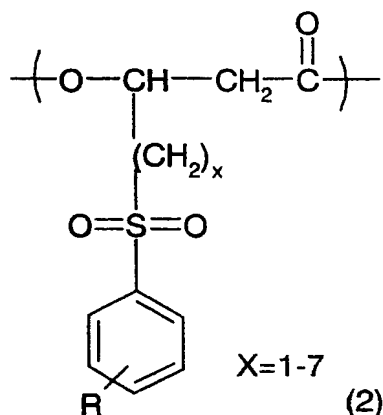
該組成物中の質量含有割合において該樹脂(A)成分が該樹脂(B)成分よりも多く含有されてなることを特徴とする樹脂組成物。

【化 1】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【化2】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【請求項2】 熱可塑性樹脂(B)が、ポリエステル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂からなる群より選択される一つ以上から成る、請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 前記ポリスチレン系樹脂がポリスチレンである、請求項2に記載の樹脂組成物。

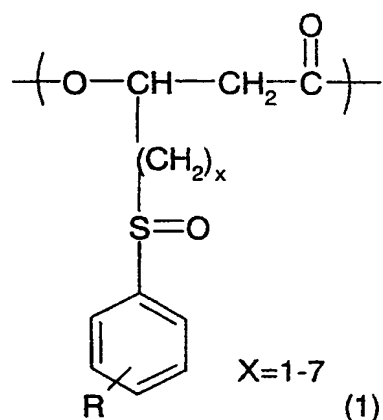
【請求項4】 前記ポリエステル系樹脂がポリ-ε-カプロラク톤またはポリ乳酸である、請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項5】 樹脂添加剤をさらに含んでいる、請求項1から請求項4のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項6】 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットをポ

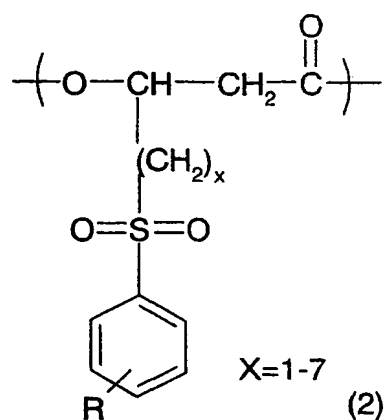
リマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアルカノエートから成る樹脂(A)と樹脂添加剤を少なくとも含有することを特徴とする樹脂組成物。

【化3】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R'':OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【化4】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれ

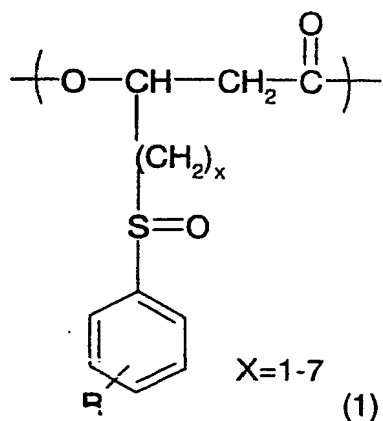
かを表し、 R'' : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、および OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、 x は、1～7 から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【請求項 7】 樹脂添加剤が可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤から成る群より選択される一つ以上である、請求項 5 または 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】 請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載の樹脂組成物から成形された成形品。

【請求項 9】 化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも 1 種類のユニットをポリマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアルカノエートから成る樹脂(A)を少なくとも含有する樹脂組成物から成形された成形品。

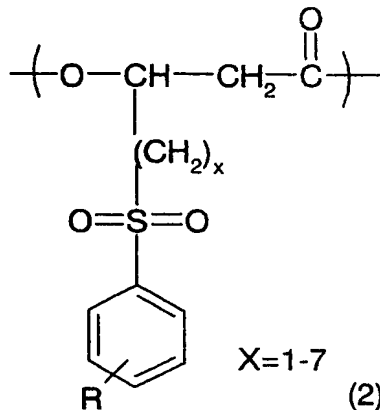
【化 5】



(式中、 R は芳香環への置換基を示し、 R は H 原子、ハロゲン原子、 CN 基、 NO_2 基、 $COOR'$ 、 SO_2R'' (R' : H、Na、K、 CH_3 、および C_2H_5 のいずれかを表し、 R'' : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、および OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH$

3)3-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【化6】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【請求項10】 容器である、請求項8または9に記載の成形品。

【請求項11】 食品用容器、飲料用容器、トイレタリー用容器、薬品用容器、化粧品用容器からなる群より選択される少なくともいずれかである、請求項10に記載の成形品。

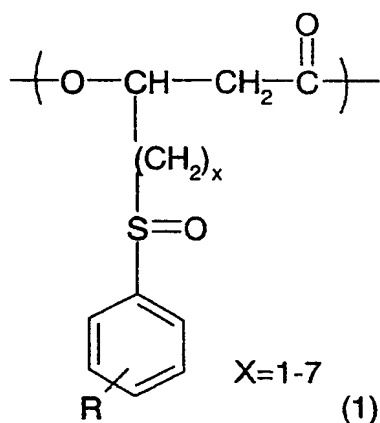
【請求項12】 生分解されることを特徴とする、請求項8から請求項11のいずれかに記載の成形品。

【請求項13】 前記成形品は140℃以下の温度環境下で使用されることを特徴とする、請求項8から請求項12のいずれかに記載の成形品。

【請求項14】 請求項1から請求項7のいずれかに記載の樹脂組成物を加熱成形する、成形品の製造方法。

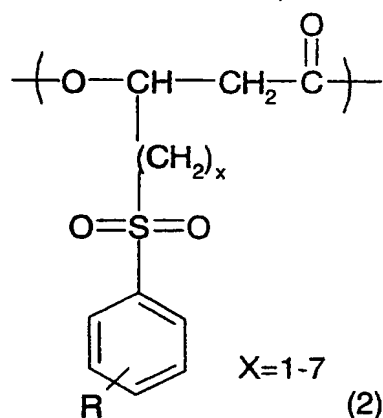
【請求項 15】 化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも 1 種類のユニットをポリマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアルカノエートから成る樹脂(A)を少なくとも含有する樹脂組成物を加熱成形する、成形品の製造方法。

【化 7】



(式中、R は芳香環への置換基を示し、R は H 原子、ハロゲン原子、CN 基、NO₂ 基、COOR'、SO₂R''(R': H、Na、K、CH₃、および C₂H₅のいずれかを表し、R'': OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、および OC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃ 基、C₂H₅ 基、C₃H₇ 基、(CH₃)₂-CH 基または (CH₃)₃-C 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、x は、1 ~ 7 から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【化8】



(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【請求項16】 前記の加熱成形する工程が、発泡押し出し成形、無延伸押し出しシート成形、2軸延伸押し出しシート成形、射出中空成形、射出成形からなる群より選択される少なくともいずれかである、請求項14または15に記載の成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂組成物、それを用いた成形品及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、微生物の生産する種々のポリヒドロキシアルカノエートの中で、高い融点及びガラス転移温度を示す、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアルカノエートを少なくとも含む、生分解性を有しかつ耐熱性や機械的特性の改善された

樹脂組成物、成形品及びその製造方法に関する。

【0002】

本発明の樹脂組成物は、従来の微生物産生ポリヒドロキシアルカノエートの熱的特性から制約のあった用途、例えば、各種、熱器具、容器、自動車部品等の使用可能であり、さらに具体的には、例えば、食品用容器、飲料用容器、シャンプー容器やリンス容器等のトイレタリー用容器、薬品用容器、化粧品用容器などの容器に使用可能である。

【0003】

【背景技術】

(従来使用されてきた樹脂における課題)

従来、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィン樹脂等のプラスチックは、成形品等として様々な用途、例えば、食品容器、飲料用ボトル、化粧品用容器、植木鉢等の容器等の用途に使用されてきた。

【0004】

これらのプラスチックは、使用が終われば大部分が廃棄されるものである。このようなプラスチック廃棄物は、従来、焼却または埋め立てと等により処理されているが、該廃棄物は焼却により大きな燃焼エネルギーを発生することから、高燃焼温度による焼却炉の耐久性の問題、耐高熱炉設置による処理コストの問題、一酸化炭素、イオウ化合物、塩素ガス、ダイオキシン等、有害焼却ガスの発生による大気汚染などの問題を有している。また、埋め立て処理では、該廃棄物は分解されることなく半永久的に残存し、廃棄物として処分場に堆積することになり、ゴミ問題として社会問題化している。しかも、該廃棄物はそのままの形態で地中に存在するため、埋立地の地盤が安定しないという問題や、該埋立地やその周辺地域における自然環境や各種生物に対して悪影響を及ぼす危険性がある。

【0005】

そこで、これらの問題を解決するために、近年、生分解性樹脂が注目されている。ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックとほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壌中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自

然環境下においては速やかに微生物により分解される樹脂をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

【0 0 0 6】

従来、生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-エチレン・ビニルアルコール共重合体系樹脂、エチレン・ビニルアルコール共重合体系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物はボトル等各種の形状に成形されて実用に供されている。しかし、容器として要求される各種物性、廃棄後に要求される生分解性等の他、製造時に要求される成形性においてバランスの採れた優れた樹脂組成物、例えば、成形時の生分解性と耐熱性との双方を併せ持つ樹脂組成物は未だ提案されていない。

【0 0 0 7】

(ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)について)

ところで、近年、プラスチック成形品等の廃棄物による環境汚染を解決するための一方法として、微生物の合成する生分解性樹脂を成形材料として用いることが提案されている。例えば、微生物由来の生分解性樹脂として、ポリ-3-ヒドロキシ-n-酪酸(以下、PHBと略す場合もある)や3-ヒドロキシ-n-酪酸(以下、3HBと略す場合もある)と3-ヒドロキシ-n-吉草酸(以下3HVと略す場合もある)との共重合体(以下、PHB/Vと略す場合もある)等のポリヒドロキシアルカノエート(以下、PHAと略す場合がある)、バクテリアセルロースやプルラン等の多糖類、ポリ-γ-グルタミン酸やポリリジン等のポリアミノ酸等が知られている。特にPHAは、従来のプラスチックと同様に、溶融加工等により各種製品に利用することができるうえ、生体適合性にも優れており、医療用軟質部材等としての応用も期待されている。

【0 0 0 8】

これまで、多くの微生物がPHAを生産し菌体内に蓄積することが報告されてきた(「生分解性プラスチックハンドブック」、生分解性プラスチック研究会編、(株)エヌ・ティー・エス発行、P178-197、1995；非特許文献1)。このような

PHAは、その生産に用いる微生物の種類や培地組成、培養条件等により、様々な組成や構造のものとなり得ることが知られており、これまで主に、物性の改良という観点から、産生されるPHAの組成や構造の制御に関する研究がなされてきた。

【0009】

[1]まず、3HBをはじめとする比較的簡単な構造のモノマーユニットを重合させたPHAの生合成としては、次のものが挙げられる。

【0010】

(a) PHB/V

例えば、アルカリゲネス・ユウトロファス・H16株(*Alcaligenes eutropus* H16、ATCC No. 17699)、メチロバクテリウム属(*Methylobacterium* sp.)、パラコッカス属(*Paracoccus* sp.)、アルカリゲネス属(*Alcaligenes* sp.)、シュードモナス属(*Pseudomonas* sp.)の微生物によるPHB/Vの生産が報告されている(特開平5-7492号公報、特公平6-15604号公報、特公平7-14352号公報、特公平8-19227号公報など(以上、特許文献1~4))。

【0011】

(b) 3HBと3-ヒドロキシヘキサン酸(以下3HH_x)を含むもの

アエロモナス・キャビエ(*Aeromonas caviae*)により、3HBと3HH_xとの共重合体を生産することが開示されている(特開平5-93049号公報、特開平7-265065号公報; 以上、特許文献5~6)。

【0012】

(c) と4-ヒドロキシ-n-酪酸(以下4HB)を含むもの

また、コマモナス・アシドボランス・IFO 13852株(*Comamonas acidovorans* IFO 13852)が、3HBと4HBとをモノマーユニットに持つPHAを生産することが開示されている(特開平9-191893号公報; 特許文献7)。

【0013】

しかしながら、これらの3HBあるいは/及び3HV等の共重合体である直鎖状脂肪族ポリエステルは、融点と熱分解温度が接近しているため熱分解しやすい傾向にあり押出し成形加工性が悪い。また、該直鎖状脂肪族ポリエステルは、結

晶性が高いので脆く、伸び等が小さくなり、機械的特性が低下する傾向がある。そのため、これ単独では成形品の材料には好ましくない。

【0014】

また、近年、炭素数が3から12程度までの中鎖長(medium-chain-length)の3-ヒドロキシアルカン酸ユニットからなるポリヒドロキシアルカノエート(以下、mcl-PHAと略す場合がある)についての研究が精力的に行われている。

【0015】

(d)例えば、特許第2642937号公報(特許文献8)では、シュードモナス・オレオボランス・ATCC 29347株(*Pseudomonas oleovorans* ATCC 29347)に非環状脂肪族炭化水素を与えることにより、炭素数が6～12までの3-ヒドロキシアルカン酸のモノマーユニットを有するPHAが生産されることが開示されている。

【0016】

(e)また、Appl. Environ. Microbiol. ,58(2),746(1992)(非特許文献2)には、シュードモナス・レジノボランス(*Pseudomonas resinovorans*)が、オクタン酸を単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸, 3-ヒドロキシヘキサン酸, 3-ヒドロキシオクタン酸, 3-ヒドロキシデカン酸をモノマーユニットとするPHAを生産し、また、ヘキサン酸を単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸, 3-ヒドロキシヘキサン酸, 3-ヒドロキシオクタン酸, 3-ヒドロキシデカン酸をユニットとするPHAを生産することが報告されている。

【0017】

(f)Int. J. Biol. Macromol. ,16(3),119(1994)(非特許文献3)には、シュードモナスsp. 61-3株(*Pseudomonas* sp. strain 61-3)が、グルコン酸ナトリウムを単一炭素源として、3-ヒドロキシ-n-酪酸, 3-ヒドロキシヘキサン酸, 3-ヒドロキシオクタン酸, 3-ヒドロキシデカン酸, 3-ヒドロキシドデカン酸といった3-ヒドロキシアルカン酸、および、3-ヒドロキシ-5-cis-デセン酸, 3-ヒドロキシ-5-cis-ドデセン酸といった3-ヒドロキシアルケン酸をユニットとするPHAを生産することが報告されている。

【0018】

しかしながら、これらの mcl-PHA は、融点が低く、 50°C を超えるとべたつき、軟化がひどくなり、それ単体での成形品は実用性が低いものである。

【0019】

ところで、上記の PHA はいずれも微生物による炭化水素等の β 酸化や糖からの脂肪酸合成により合成された、側鎖にアルキル基のみを有するモノマーユニットからなる PHA (以下、 usual-PHA と略す場合がある)、あるいはそれに準じるもの(例えば他に末端部以外に二重結合をもつアルケニル基を側鎖にもつもの)である。これらは、プラスチックとしての幅広い応用を考えた場合、物性的に未だ十分であるとは言えないのが現状である。

【0020】

[2] PHA の利用範囲をさらに拡大していくためには、物性の改良をより幅広く検討していくことが重要であり、そのためにはさらに多様な構造のモノマーユニットを含む PHA の開発、探索が必須である。一方、置換基を側鎖に導入したタイプの PHA 「 unusual PHA 」は、導入した置換基を所望とする特性等に応じて選択することで、導入した置換基の特性等に起因する、極めて有用な機能や特性を具備した「機能性ポリマー」としての展開も期待できる。すなわち、そのような機能性と生分解性とを両立可能であるような優れた PHA の開発、探索もまた重要な課題である。置換基の例としては、芳香環を含むもの(フェニル基、フェノキシ基、など)や、エステル基、末端部に二重結合を持つ不飽和基(アルケニル基、アルカジエニル基)特にアリル基、シアノ基、ハロゲン化炭化水素、エポキシドなどが挙げられる。これらの中でも、特に、芳香環を有する PHA の研究が盛んになされている。

【0021】

(a) フェニル基もしくはその部分置換体を含むもの

Macromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)、*Macromolecules*, 24, 5256-5260(1991)、*Chirality*, 3, 492-494(1991) (以上、非特許文献4~6)には、5-フェニル吉草酸を基質として、シュードモナス・オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)が3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸をユニットとして含む PHA を生産することが報告されている。

【0022】

Macromolecules, 29, 1762-1766(1996) (非特許文献7)には、5-(4'-トリル)吉草酸を基質として、シュードモナス・オレオボランスが3-ヒドロキシ-5-(4'-トリル)吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

【0023】

Macromolecules, 32, 2889-2895(1999) (非特許文献8)には、5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸を基質として、シュードモナス・オレオボランスが3-ヒドロキシ-5-(2', 4'-ジニトロフェニル)吉草酸及び3-ヒドロキシ-5-(4'-ニトロフェニル)吉草酸をユニットとして含むPHAを生産することが報告されている。

【0024】

(b)フェノキシ基もしくはその部分置換体を含むもの

Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994) (非特許文献9)には、11-フェノキシウンデカン酸を基質として、シュードモナス・オレオボランスが3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸と3-ヒドロキシ-9-フェノキシノナン酸のPHAコポリマーを生産することが報告されている。

【0025】

Macromolecules, 29, 3432-3435(1996) (非特許文献10)には、シュードモナス・オレオボランスが、6-フェノキシヘキサン酸から3-ヒドロキシ-4-フェノキシ酪酸ユニット及び3-ヒドロキシ-6-フェノキシヘキサン酸ユニットを含むPHAを、8-フェノキシオクタン酸から3-ヒドロキシ-4-フェノキシ酪酸ユニット、3-ヒドロキシ-6-フェノキシヘキサン酸ユニットおよび3-ヒドロキシ-8-フェノキシオクタン酸ユニットを含むPHAを、11-フェノキシウンデカン酸から3-ヒドロキシ-5-フェノキシ吉草酸ユニットおよび3-ヒドロキシ-7-フェノキシヘプタン酸ユニットを含むPHAを生産することが報告されている。

【0026】

特許第2989175号公報(特許文献9)には、3-ヒドロキシ、5-(モノフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(MFP)P)ユニットあるいは3-ヒドロキシ、

5-(ジフルオロフェノキシ)ペンタノエート(3H5(DFP)P)ユニットからなるホモポリマー、少なくとも3H5(MFP)Pユニットあるいは3H5(DFP)Pユニットを含有するコポリマー；これらのポリマーを合成するシュードモナス・プチダ；シュードモナス属を用いた前記のポリマーの製造法に関する発明が開示されており、その効果として、置換基をもつ長鎖脂肪酸を資化して、側鎖末端が1から2個のフッ素原子が置換したフェノキシ基をもつポリマーを合成することができ、融点が高く良い加工性を保持しながら、立体規則性、撥水性を与えることができるとしている。

【0027】

この様なフッ素基置換体以外に、シアノ基やニトロ基の置換体の研究もなされている。

【0028】

Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995)及び Polymer International, 39, 205-213(1996) (以上、非特許文献11~12)には、シュードモナス・オレオボランス ATCC 29347株及びシュードモナス・プチダ(*Pseudomonas putida*) KT 244株を用いて、オクタン酸とp-シアノフェノキシヘキサン酸或いはp-ニトロフェノキシヘキサン酸を基質として、3-ヒドロキシ-p-シアノフェノキシヘキサン酸或いは3-ヒドロキシ-p-ニトロフェノキシヘキサン酸をモノマーユニットとして含むPHAの生産が報告されている。

【0029】

これらの報告は側鎖がアルキル基である一般的なPHAとは異なり、いずれもPHAの側鎖に芳香環を有しており、それに由来する物性を有するポリマーを得る上で有益である。

【0030】

(c)また、シクロヘキシル基を有するunusual-PHAの例としては、Macromolecules, 30, 1611-1615(1997) (非特許文献13)に、シュードモナス・オレオボランスが、シクロヘキシル酪酸またはシクロヘキシル吉草酸から該PHAを生産するとの報告がある。

【0031】

[3]また新たなカテゴリーとして、単に物性の変化に留まらず、側鎖に適当な官能基を有するPHAを生産し、その官能基を利用して新たな機能を生み出そうとする研究も行なわれている。

【0032】

Polymer, 41, 1703-1709 (2000) (非特許文献14)には、10-ウンデセン酸を基質として、側鎖末端に不飽和結合を有する3-ヒドロキシアルケン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化反応により合成した側鎖末端にジオールを有する3-ヒドロキシアルカン酸がメタノール、アセトン-水(80/20, v/v)混合溶媒、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒に可溶化し、クロロホルム、テトラヒドロフラン、アセトン等の非極性溶媒に不溶化するという溶媒への溶解性が変化したことが報告されている。

【0033】

Macromolecular chemistry, 4, 289-293 (2001) (非特許文献15)には、10-ウンデセン酸を基質として、3-ヒドロキシ-10-ウンデセン酸をモノマーユニットとして含むPHAを生産した後、過マンガン酸カリウムを用いた酸化開裂反応により合成した3-ヒドロキシ-9-カルボキシノナン酸をモノマーユニットとして含むPHAについて、その分解速度の向上が認められたことが報告されている。

【0034】

しかしながら、上記の報告では、側鎖末端にカルボキシル基を有するモノマーユニットと側鎖に直鎖アルキル基を有するモノマーユニットとからなるPHA (usual PHA)との共重合体とのものであった。そのため、このポリマーは、ガラス転移温度が低い等の問題点があった。

【0035】

一方、側鎖に芳香環を有するポリマーは、熱的安定性を有しており、カルボキシフェニルユニットを有するポリマーも同様に、高い熱的安定性を期待することができるだけでなく、様々な応用に耐え得る活性基であるカルボキシル基を有しており、機能材料としての応用を考える上で、非常に有用であると考えられる。

【0036】

(その他の先行技術文献について)

なお、本願発明では特開2001-288256号公報(特許文献10)および特開2002-80571号公報(特許文献11)に記載の微生物が用いられる。また、非特許文献16における培地の記載も援用できる。

【 0 0 3 7 】

【特許文献 1】

特開平 5 -7492号公報

【特許文献 2】

特公平 6 -15604号公報

【特許文献 3】

特公平 7 -14352号公報

【特許文献 4】

特公平 8 -19227号公報

【特許文献 5】

特開平 5 -93049号公報

【特許文献 6】

特開平 7 -265065号公報

【特許文献 7】

特開平 9 -191893号公報

【特許文献 8】

特許第2642937号公報

【特許文献 9】

特許第2989175号公報

【特許文献 1 0】

特開2001-288256号公報

【特許文献 1 1】

特開2002-80571号公報

【非特許文献 1】

「生分解性プラスチックハンドブック」、生分解性プラスチック研究会編、(株)エヌ・ティー・エス発行、P 178-197、1995

【非特許文献 2】

Appl. Environ. Microbiol, 58(2), 746(1992)

【非特許文献 3】

Int. J. Biol. Macromol. ,16(3),119(1994)

【非特許文献 4】

Macromol. Chem., 191, 1957-1965(1990)

【非特許文献 5】

Macromolecules, 24, 5256-5260(1991)

【非特許文献 6】

Chirality, 3, 492-494(1991)

【非特許文献 7】

Macromolecules, 29, 1762-1766(1996)

【非特許文献 8】

Macromolecules, 32, 2889-2895(1999)

【非特許文献 9】

Macromol. Chem. Phys., 195, 1665-1672(1994)

【非特許文献 10】

Macromolecules, 29, 3432-3435(1996)

【非特許文献 11】

Can. J. Microbiol., 41, 32-43(1995)

【非特許文献 12】

Polymer International, 39, 205-213(1996)

【非特許文献 13】

Macromolecules, 30, 1611-1615(1997)

【非特許文献 14】

Polymer, 41, 1703-1709(2000)

【非特許文献 15】

Macromolecular chemistry, 4, 289-293(2001)

【非特許文献 16】

J. Biol. Chem. ,218, 97-106(1956)

【0038】

【発明が解決しようとする課題】

すなわち、従来のプラスチック成形品においては、いずれも原料に、自然界では分解されることのない、そのまま廃棄されると様々な環境問題を発生する場合のある樹脂が用いられており、使用量も年々増加する傾向にあるため、廃棄物の処理について早急な対策が強く望まれている。

【0039】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、廃棄による様々な環境問題の発生を防止することが可能な樹脂組成物、それを用いた成形品及びその製造方法を提供するものである。

【0040】

また、押出成形加工性、機械的特性、耐熱性等に優れた生分解性樹脂からなる成形品、特に、生分解性と成形時の耐熱性との双方を併せ持つ樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0041】

また、前述のように、生物工学的手法を樹脂組成および成形品の製造に適用することによって、従来の有機合成化学的手法では実現が困難であった、新たな樹脂組成物および成形品の製造が可能となる。さらに、従来の有機合成化学的手法では多段階に渡る反応を要していた製造工程を、1段階の工程のみで実現できる場合も多くあり、製造プロセスの簡略化やコストダウン、所要時間の短縮等の効果も期待されている。さらに、有機溶剤や酸・アルカリ、界面活性剤等の使用削減、温和な反応条件の設定、非石油系原料や低純度原料のからの合成等が可能となり、より環境低負荷かつ資源循環型の合成プロセスの実現が可能となる。

【0042】

なお、上記の低純度原料からの合成についてさらに詳しく説明すれば、生物工学的合成プロセスでは一般に、触媒である酵素の基質特異性が高いため、低純度の原料を用いても所望の反応を選択的に進めることが可能である。よって、廃棄物やリサイクル原料などの使用も期待できる。

【0043】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットの少なくとも1種類のユニットを有する微生物産生PHAが、高い融点(以下、 T_m と略す場合がある)及びガラス転移温度(以下、 T_g と略す場合がある)を有することを見出し、さらに該PHAを樹脂組成物に用いることにより、押出成形加工性、機械的特性、耐熱性等に優れ、さらに生分解性を有する樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0044】

すなわち、本発明の概要は、以下の通りである。

【0045】

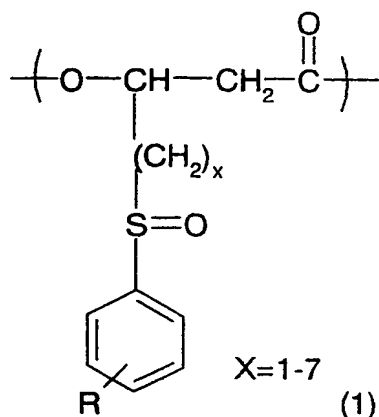
[1] 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットをポリマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアлкаノエートから成る樹脂(A)と、

前記ユニット(1)(2)を分子中に含まない熱可塑性樹脂(B)と
からなる樹脂組成物において、

該組成物中の質量含有割合において該樹脂(A)成分が該樹脂(B)成分よりも多く含有されてなることを特徴とする樹脂組成物。

【0046】

【化9】

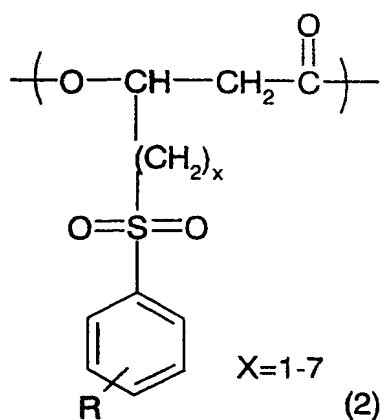


【0047】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【0048】

【化10】



【0049】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、N

O₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

[2] 熱可塑性樹脂(B)が、ポリエステル系樹脂, ポリスチレン系樹脂, ポリプロピレン系樹脂, ポリエチレンテレフタレート系樹脂, ポリウレタン系樹脂, ポリビニル系樹脂, ポリアミド系樹脂からなる群より選択される一つ以上から成る、前記[1]に記載の樹脂組成物。

【0050】

[3] 前記ポリスチレン系樹脂がポリスチレンである、前記[2]に記載の樹脂組成物。

【0051】

[4] 前記ポリエステル系樹脂がポリ-ε-カプロラクトンまたはポリ乳酸である、前記[2]に記載の樹脂組成物。

【0052】

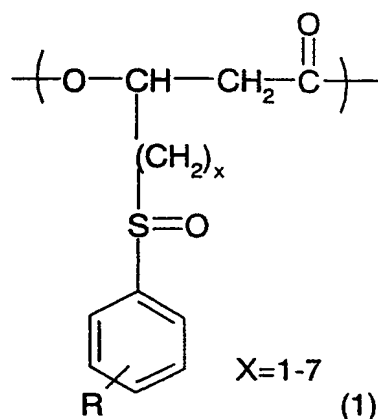
[5] 樹脂添加剤をさらに含んでいる、前記[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

【0053】

[6] 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットをポリマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアлкаノエートから成る樹脂(A)と樹脂添加剤を少なくとも含有することを特徴とする樹脂組成物。

【0054】

【化11】

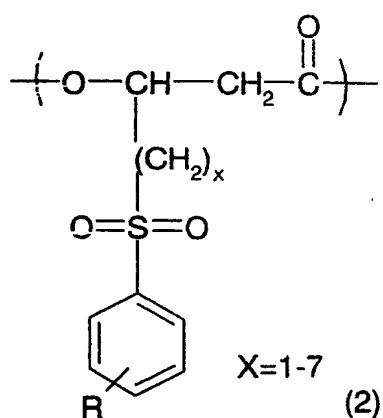


【0055】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【0056】

【化12】



【0057】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、N

O₂基、COOR'、SO₂R''(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R'':OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

[7] 樹脂添加剤が可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤から成る群より選択される一つ以上である、前記[5]または[6]に記載の樹脂組成物。

【0058】

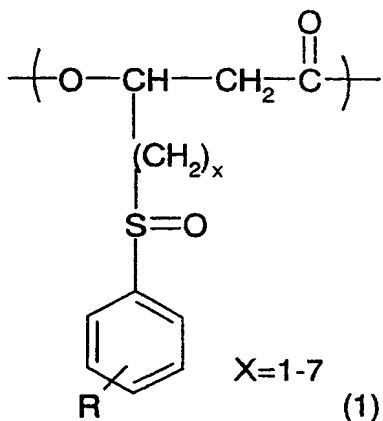
[8] 前記[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物から成形された成形品。

【0059】

[9] 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットをポリマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアлкаノエートから成る樹脂(A)を少なくとも含有する樹脂組成物から成形された成形品。

【0060】

【化13】

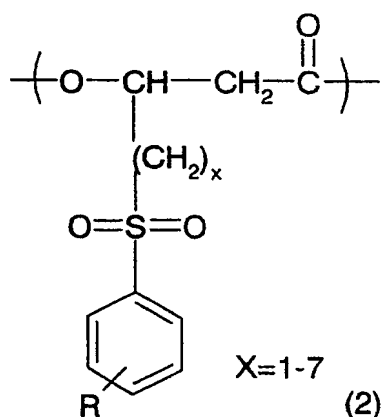


【0061】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【0062】

【化14】



【0063】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

[10] 容器である、前記[8]または[9]に記載の成形品。

【0064】

[11] 食品用容器、飲料用容器、トイレタリー用容器、薬品用容器、化粧品用容器からなる群より選択される少なくともいずれかである、前記[10]に記載の成形品

【0065】

[12] 生分解されることを特徴とする、前記[8]～[11]のいずれかに記載の成形品。

【0066】

[13] 前記成形品は140℃以下の温度環境下で使用されることを特徴とする、前記[8]～[12]のいずれかに記載の成形品。

【0067】

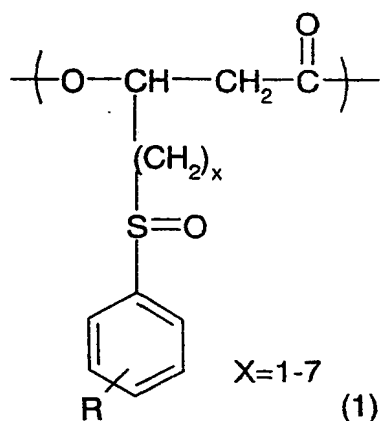
[14] 前記[1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物を加熱成形する、成形品の製造方法。

【0068】

[15] 化学式(1)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも1種類のユニットをポリマー分子中に少なくとも含むポリヒドロキシアлкаノエートから成る樹脂(A)を少なくとも含有する樹脂組成物を加熱成形する、成形品の製造方法。

【0069】

【化15】



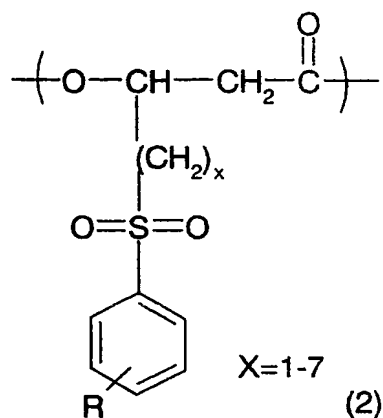
【0070】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれ

かを表し、 R'' : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、および OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、 x は、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

【0071】

【化16】



【0072】

(式中、 R は芳香環への置換基を示し、 R はH原子、ハロゲン原子、CN基、 NO_2 基、 $COOR'$ 、 SO_2R'' (R' : H、Na、K、 CH_3 、および C_2H_5 のいずれかを表し、 R'' : OH、ONa、OK、ハロゲン原子、 OCH_3 、および OC_2H_5 のいずれかを表す)、 CH_3 基、 C_2H_5 基、 C_3H_7 基、 $(CH_3)_2-CH$ 基または $(CH_3)_3-C$ 基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、 x は、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

[16] 前記の加熱成形する工程が、発泡押し出し成形、無延伸押し出しシート成形、2軸延伸押し出しシート成形、射出中空成形、射出成形からなる群より選択される少なくともいずれかである、前記[14]または[15]に記載の成形品の製造方法。

【0073】

【発明の実施の形態】

[PHA]

本発明で使用するポリヒドロキシアルカノエートは生分解性樹脂としての基本骨格を有しており、それゆえ、従来のプラスチックと同様、溶融加工等により各種製品の生産に利用することができるとともに、石油由来の合成高分子とは異なり、生物により分解され、自然界の物質循環に取り込まれるという際立った特性を有している。そのため、燃焼処理を行なう必要もなく、大気汚染や地球温暖化を防止するという観点でも有効な材料であり、環境保全を可能とするプラスチックとして利用することができる。

【0074】

一般に T_m や T_g は、樹脂材料の耐熱性や力学的強度(例えば、弾性率)等と関連する重要な物性である。例えば、 T_m や T_g が高い樹脂材料は耐熱性や強度において優れており、逆に、 T_m や T_g が低い樹脂材料は成形し易い等の利点があるものの、耐熱性や強度等においては劣るとされる。従来のPHAの多くは、 T_m や T_g が比較的低いため、押出成形加工性、機械的特性、耐熱性等に制約があり、その用途の拡大にも限界があった。

【0075】

本発明の樹脂組成物は、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち少なくとも1種類のユニットを有するPHAを少なくとも含むものであり、従来のmcl-PHAやunusual-PHAのみを用いた樹脂組成物と比較して改善された熱的特性や機械的特性等の物性が改善されたものであり、これら物性の要求される用途、例えば、比較的高温(140℃以下)の環境下での使用等に应用可能である。

【0076】

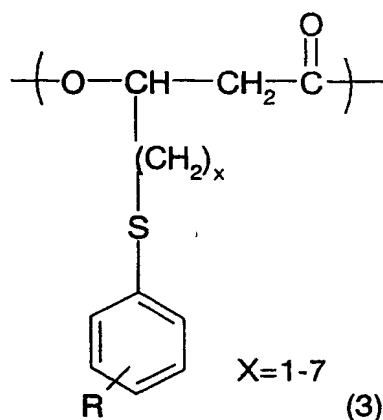
<PHA>

本発明のPHAは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち少なくとも1種類のユニットを少なくとも有するPHAであり、その合成は、例えば、後述するPHA生産能を有する微生物を用いて、本発明のPHA

の原料となる化学式(3)に示す3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットを含むPHAを生合成の後、酸化剤による酸化反応により行われる。

【0077】

【化17】



【0078】

(式中、Rは芳香環への置換基を示し、RはH原子、ハロゲン原子、CN基、NO₂基、COOR'、SO₂R"(R':H、Na、K、CH₃、およびC₂H₅のいずれかを表し、R":OH、ONa、OK、ハロゲン原子、OCH₃、およびOC₂H₅のいずれかを表す)、CH₃基、C₂H₅基、C₃H₇基、(CH₃)₂-CH基または(CH₃)₃-C基であり、複数のユニットが存在する場合、ユニット毎に独立して上記の意味を表し、また、xは、1～7から選ばれた整数であり、ユニット毎に違う値をとり得る。)

また、該微生物を用いて、適切な条件を整えれば、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットのうち少なくとも1種類のユニットと他の3-ヒドロキシアルカン酸ユニットを含むような共重合体を合成することも可能である。このようなモノマーユニットとして、具体的には、本発明のPHAの原料となる3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニット、その他、3-ヒドロキシヘキサン酸ユニット、3-ヒドロキシヘプタン酸ユニット、3-ヒドロキシオクタン酸ユニット、3-ヒドロキシノナン酸ユニット、3-ヒドロキシデカ

ン酸ユニット, 3-ヒドロキシドデカン酸ユニット, 3-ヒドロキシテトラ酸ユニット等の、mcl-PHAを構成する 3-ヒドロキシアルカン酸ユニット、また、3-ヒドロキシフェニル吉草酸ユニット, 3-ヒドロキシフェノキシ吉草酸ユニット等の芳香環を有する 3-ヒドロキシアルカン酸ユニットを例示することができる。また、PHAがこれらモノマーユニットを複数含むことも可能であり、各モノマーユニットや含まれる官能基の特性を利用したPHAの物性制御や複数の機能の付与、官能基間の相互作用を利用した新たな機能の発現等が可能となる。

【0079】

PHAの分子量は、数平均分子量で1000から1000万程度とするのが望ましい。

【0080】

ここで、このような化合物を微生物を利用して生産した場合、該ポリエステル樹脂はR体のみからなるアイソタクチックなポリマーであるが、物性/機能の両面において本発明の目的を達成しうるならば、特にアイソタクチックなポリマーである必要はなく、アタクチックなポリマーについても利用することが可能である。

【0081】

これら所望の物性のPHAは、本発明におけるPHAを合成可能な微生物の培養条件等を選択することによって得られる。例えば、培養時間等の制御により、数平均分子量の制御が可能である。また、溶媒抽出、再沈殿などの手段を用いた低分子量成分の除去により、数平均分子量の制御が可能である。ここで、ガラス転移温度、軟化点はPHAの分子量と相関関係を有する。また、PHA中のモノマーユニットの種類/組成比を制御することでガラス転移温度、軟化点を制御することも可能である。

【0082】

<PHA生産菌>

本発明の製造方法で用いる前記微生物としては、前記条件を満たす能力を有する微生物であれば如何なる微生物でも良いが、その中でも特にシュードモナス(*Pseudomonas*)属に属する微生物が望ましく、更に詳しくはシュードモナス・チコリアイ(*Pseudomonas cichorii*)、シュードモナス・プチダ(*Pseudomonas p*

utida)、シュードモナス・フルオレセンス(*Pseudomonas fluorescense*)、シュードモナス・オレオボランス(*Pseudomonas oleovorans*)、シュードモナス・アルギノーサ(*Pseudomonas aeruginosa*)、シュードモナス・スツツヅェリ(*Pseudomonas stutzeri*)、シュードモナス・ジェッセニイ(*Pseudomonas jessenii*)等が望ましい。さらに詳しくは、シュードモナス・チコリアイ・YN2株(*Pseudomonas cichorii* YN2; FERM BP-7375)、シュードモナス・チコリアイ H45株(*Pseudomonas cichorii* H45、FERM BP-7374)、シュードモナス・ジェッセニイ P161株(*Pseudomonas jessenii* P161、FERM BP-7376)、FERM BP-7376)、シュードモナス・プチダ P91株(*Pseudomonas putida* P91; FERM BP-7373)が挙げられる。これら4種の微生物は独立行政法人 産業技術総合研究所(旧 通商産業省 工業技術院)生命工学工業技術研究所 特許微生物寄託センターに寄託されており、特許文献10(特開2001-288256号公報)および特許文献11(特開2002-80571号公報)に記載されている微生物である。

【0083】

また、これらシュードモナス属微生物の他に、バークホルデリア属(*Burkholderia* sp.)、アエロモナス属(*Aeromonas* sp.)、コマモナス属(*Comamonas* sp.)などに属し、mcl-PHAやunusual-PHAを生産することが知られている菌株の多くも本願発明のPHA生合成に応用可能である。

【0084】

<培養>

前記の微生物を、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニットの導入のための基質となる炭素源、および、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルファニル)アルカン酸ユニット以外の所望のモノマーユニットの導入のための基質となる炭素源、及び、微生物の増殖用炭素源を少なくとも含んだ培地で培養することで、目的とするPHAを生産することができる。このようなPHAは、一般にR体のみから構成される、アイソタクチックなポリマーである。

【0085】

本発明の製造方法において、微生物の培養工程で用いる培地としては、リン酸

塩ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地ならば、いかなる培地を利用することもできるが、微生物に P H A を生産する過程では、培地中の窒素源濃度を調節することで、P H A の生産性を向上せしめることも可能である。

【0086】

また、培地には、微生物の増殖を促す基質として、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素を添加することが可能である。すなわち、酵母エキスやポリペプトン、肉エキスといった栄養素の形態で、ペプチド類をエネルギー源、炭素源として、添加することができる。

【0087】

あるいは、培地には、微生物の増殖により消費されるエネルギー源、炭素源として、糖類、例えば、グリセロアルデヒド、エリトロース、アラビノース、キシロース、グルコース、ガラクトース、マンノース、フルクトースといったアルドース、グリセロール、エリトリトール、キシリトール等のアルジトール、グルコン酸等のアルドン酸、グルクロン酸、ガラクトツロン酸等のウロン酸、マルトース、スクロース、ラクトースといった二糖等を用いることができる。

【0088】

前記糖類に代えて、有機酸またはその塩、より具体的には、T C A サイクルに関与する有機酸、ならびに、T C A サイクルから 1 段階や 2 段階の少ない生化学的反応により誘導される有機酸、またはそれらの水溶性の塩を利用することができる。有機酸またはその塩として、例えば、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸やオキソカルボン酸類またはその水溶性の塩を用いることが可能である。あるいは、アミノ酸またはその塩、例えば、アスパラギン酸やグルタミン酸等のアミノ酸またはその塩を用いることが可能である。有機酸またはその塩を添加する際には、ピルビン酸、オキサロ酢酸、クエン酸、イソクエン酸、ケトグルタル酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、乳酸、ならびにその塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。あるいは、アミノ酸またはその塩を添加する際には、アスパラギン

酸、グルタミン酸ならびにそれらの塩からなる群から、一種または複数種を選択し、培地に添加し、溶解させることがより好ましい。その際、必要に応じて、全部または一部を水溶性の塩の形状で添加し、培地のpHに影響を与えず、均一に溶解させることもできる。

【0089】

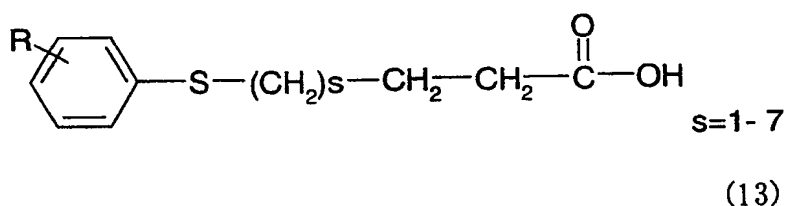
微生物増殖のための炭素源、ならびに、ポリヒドロキシアルカノエート生産のためのエネルギー供給源として、培地に添加される上記の共存基質の濃度は、通常、培地あたり0.05%～5%(w/v)の範囲、より好ましくは、0.2%～2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。すなわち、上述する共存基質として利用される、ペプチド類、酵母エキス、有機酸またはその塩、アミノ酸またはその塩、糖類は、一種類または複数種を添加することができ、その際、これらを合計して、前記の合計濃度となる範囲で添加することが望ましい。

【0090】

目的とするポリヒドロキシアルカノエートを生産するための基質としては、使用する微生物により該モノマーユニットに変換され得るものであれば、いずれの炭素源を用いても良いが、好ましくは、化学式(13)で示す ω -(置換フェニルスルファニル)アルカン酸、

【0091】

【化18】



【0092】

代表的には、5-フェニルスルファニル吉草酸などを少なくともその一部として含むものを用いることができる。これら基質の含有比率は、培地あたり0.01%～1%(w/v)の範囲、より好ましくは0.02%～0.2%(w/v)の範囲に選択することが望ましい。

【0093】

本発明の製造方法に利用可能な無機塩培地としては、リン源(例えば、リン酸塩等)、窒素源(例えば、アンモニウム塩、硝酸塩等)等、微生物が増殖し得る成分を含んでいるものであればいかなるものでも良く、例えば無機塩培地としては、MSB培地、E培地(J. Biol. Chem., 218, 97-106(1956):非特許文献16)、M9培地等を挙げることができる。

【0094】

一例として、後に述べる実施例において利用している無機塩培地(M9培地)の組成を以下に示す。

【0095】

(M9培地の組成)

Na_2HPO_4	:6.3
KH_2PO_4	:3.0
NH_4Cl	:1.0
NaCl	:0.5

(g/L、pH=7.0)

更には、良好な菌体の増殖、それに伴うPHAの生産性の向上を図るためには、前記M9培地などの無機塩培地に対して、必須な微量元素元素などの必須微量元素を適量添加することが必要であり、以下に組成を示す微量成分溶液を0.3%(v/v)程度添加することが極めて有効である。かかる微量成分溶液の添加は、微生物の増殖に際して使用される微量元素元素などを供給するものである。

【0096】

(微量成分溶液の組成)

ニトリロ 三酢酸:1.5;

MgSO_4 :3.0; MnSO_4 :0.5; NaCl :1.0;

FeSO_4 :0.1; CaCl_2 :0.1; CoCl_2 :0.1;

ZnSO_4 :0.1; CuSO_4 :0.1; $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$:0.1;

H_3BO_3 :0.1; Na_2MoO_4 :0.1; NiCl_2 :0.1

(g/L)

培養温度は、利用する微生物菌株が良好に増殖可能な温度であれば良く、通常、15℃～37℃の範囲、より好ましくは、20℃～30℃の範囲程度に選択することが適当である。

【0097】

培養は、液体培養、固体培養等該微生物が増殖し、PHAを生産する培養方法ならば、いかなる培養方法でも用いることができる。さらに、バッチ培養、フェドバッチ培養、半連続培養、連続培養等の種類も問わない。液体バッチ培養の形態としては、振とうフラスコ中で、振とうしつつ酸素を供給する方法、ジャーファーマンターによる攪拌通気方式の酸素供給方法がある。

【0098】

微生物にPHAを生産・蓄積せしめる手法としては、上述する、所定の濃度で基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を培養する、一段階培養法他に、培養を二段階に分けて行なう二段階培養法を採用することもできる。この二段階培養法では、一次培養として、所定の濃度で基質を添加した、リン酸塩、ならびにアンモニウム塩または硝酸塩等の窒素源を含む無機塩培地において、微生物を一旦十分に増殖させた後、二次培養として、培地に含まれる塩化アンモニウムのような窒素源を制限した上で、所定の濃度で基質を添加した培地に、一次培養で得られた菌体を移し、更に培養して、微生物にPHAを生産・蓄積せしめる。この二段階培養法を採用すると、目的とするPHAの生産性が向上する場合がある。

【0099】

一般に、生産されるPHA型のポリエステルは、側鎖に疎水性の原子団を有するので、水溶性は乏しく、PHA産生能を有する微生物の菌体内に蓄積されるので、培養により増殖させ、目的のPHA型のポリエステルを生産・蓄積している菌体を集菌することで、培地と分離が容易になされる。集菌した培養菌体を、洗浄・乾燥した後、目的のPHA型のポリエステルを回収することができる。

【0100】

<PHAの回収>

また、ポリヒドロキシアлкаノエートは、通常、かかる P H A 産生能を有する微生物の菌体内に蓄積される。この微生物細胞から目的の P H A を回収する方法としては、通常行なわれている方法を適用することができる。例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、アセトンなどの有機溶媒による抽出が最も簡便ではある。前記の溶媒以外に、ジオキサン、テトラヒドロフラン、アセトニトリルが用いられる場合もある。また、有機溶媒の使用が望ましくない作業環境中では、溶媒抽出法に代えて、S D S 等の界面活性剤による処理、リゾチーム等の酵素による処理、次亜塩素酸塩、アンモニア、E D T A 等の薬剤による処理、あるいは、超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビーズ衝撃法、摩砕法、播潰法、凍結融解法のいずれかの方法を用いて、微生物細胞を物理的に破碎した後、目的とする P H A 以外の菌体成分を除去して、P H A を回収する方法を採用することもできる。

【0101】

＜酸化反応による本発明の P H A の合成＞

化学式(1)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、化学式(2)に示す 3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットのうち、少なくとも 1 種類のユニットを含むポリヒドロキシアлкаノエートは、この化学式(3)で示される、側鎖末端にフェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として、スルファニル基(-S-)を有するユニットの硫黄部分、スルファニル基(-S-)を選択的に酸化することで製造することができ、化学式(1)で示すユニットあるいは化学式(2)で示すユニットの少なくとも 1 種類を含むポリヒドロキシアлкаノエートが得られる。

【0102】

このような酸化処理については、例えば、過酸化化合物を利用することができ、本発明の目的、すなわち、フェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として存在するスルファニル基(-S-)の酸化に寄与し得るものであれば、いかなる種類の過酸化化合物をも用いることが可能である。その際、酸化効率、ポリヒドロキシアлкаノエート(およびそれを含む共重合体)主鎖骨格への影響、処理の簡便さ等を考慮した場合、特に、過酸化水素、過炭酸ナトリウム、メタ

クロロ過安息香酸、過蟻酸、過酢酸からなる群から選択される過酸化化合物を用いることが好ましい。

【0103】

まず、その中でも処理方法が容易な過酸化水素を利用する処理について述べる。最も簡便な過酸化水素による処理方法は、前記の培養条件で微生物を培養し、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの前駆体である、化学式(3)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを蓄積した微生物細胞をそのまま過酸化水素水に懸濁し、場合によっては一定時間加熱、攪拌して菌体の処理を行った後、不溶成分として、目的とするポリヒドロキシアルカノエートを回収する方法である。過酸化水素の濃度が比較的高い場合、または、反応温度が比較的高い場合には、菌体細胞由来の不溶成分、例えば、細胞膜などは、酸化を受けて、分解・可溶化され、本発明のポリヒドロキシアルカノエートのみが、不溶成分としてほぼ純粋な形で回収される。一方、温和な条件の場合には、分解・可溶化が十分に果たされず、一部菌体細胞由来の生体細胞を破碎する工程が残留する場合がある。

【0104】

このような温和な条件を利用する際には、予め培養微生物細胞を破碎し、菌体細胞由来の不溶成分を除去して、本発明のポリヒドロキシアルカノエートの前駆体である、化学式(3)で示されるユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートを粗製で回収した後に、過酸化水素水で処理する方法を採用することも可能である。この予め培養微生物細胞を破碎し、中間原料(前駆体)のポリヒドロキシアルカノエートを分離・回収する工程を設ける方法をとると、比較的温和な条件で、過酸化水素水による処理を行う際にも、十分に純度の高いポリヒドロキシアルカノエートが回収される。

【0105】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法において、前記の生体細胞を破碎する工程では、超音波破碎法、ホモジナイザー法、圧力破碎法、ビーズ衝撃法、摩砕法、擂潰法(ガラス粉末やアルミナ粉末等の助剤を加えて乳鉢中ですり潰す方法)、凍結融解法など、細胞膜の破碎に薬剤を使用しない手段を用いる

ことが好ましい。生体細胞を破碎する工程後、更に、分離した不溶成分の再懸濁液を遠心分離等の方法により固体成分と可溶成分とを分離し、中間原料となるポリヒドロキシアルカノエート成分が含まれている固体成分のみを過酸化水素で処理する。

【0106】

更に、もう一つのポリヒドロキシアルカノエートの分離方法としては、培養工程の後、ポリヒドロキシアルカノエート蓄積微生物細胞から、クロロホルム、ジクロロメタンやアセトンといった蓄積ポリヒドロキシアルカノエートの可溶溶媒によりポリヒドロキシアルカノエートのみを抽出・単離する手段を利用することもできる。抽出・単離した後、得られたポリヒドロキシアルカノエートのみを過酸化水素により処理する方法である。この溶媒抽出を利用する方法においては、微生物細胞から抽出・回収される前駆体ポリヒドロキシアルカノエートは、過酸化水素処理を行う水系媒体中で塊状になりやすい。前駆体ポリヒドロキシアルカノエートが塊状となった場合、過酸化水素などの過酸化化合物との接触の妨げとなり、場合によっては、この酸化反応の効率を著しく低下させることもあるなど、操作上の困難さ・煩雑さを伴う場合が多い。その観点からは、先に述べた2つの方法は、前駆体ポリヒドロキシアルカノエートは、本来、微生物細胞中に微粒子状で存在しており、その状態のまま、微粒子状の前駆体ポリヒドロキシアルカノエートを水懸濁状態で過酸化水素処理を施すことが可能であることから、操作上もより簡便な方法である。

【0107】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法で、酸化剤として利用する過酸化水素は、本発明の目的、すなわち、フェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として存在するスルファニル基(-S-)の酸化を行える限り、いかなる形態のものをも用いることが可能である。なお、製造工程の制御という観点からは、その濃度などが、安定した性状の過酸化水素の溶液、例えば、過酸化水素水など、水系溶媒中に溶解したものをを用いることが望ましい。一例として、工業的に多量に安定生産可能な、JIS K-8230 に則った過酸化水素水は推奨されるべきものであり、例えば、三菱瓦斯化学(株)製 過酸化水素水(31%過酸

化水素含有)は、本発明の方法において、好適な過酸化水素の溶液である。

【0108】

本発明のポリヒドロキシアルカノエートの製造方法において、この過酸化水素を用いる酸化処理の条件は、処理されるポリヒドロキシアルカノエートの状態(菌体成分の有無、塊状か微粒子状か等)により異なるが、概ね以下の範囲に選択することが好ましい。一般に、菌体成分の残存量が少ない場合、また、前駆体ポリヒドロキシアルカノエート形状が微粒子状である場合には、不要な菌体成分の酸化・可溶化が容易に行え、あるいは、微粒子状のポリヒドロキシアルカノエート自体では、より速やかな処理がなされるので、温和な条件を用いることができる。前記、JIS K-8230規格品の過酸化水素水(31%過酸化水素含有)を利用する際、その希釈条件(濃度)、使用量、処理温度、時間などは、下記する範囲に選択することができる。

【0109】

処理液中の過酸化水素濃度:反応温度にもよるが、8%(約4倍希釈)~31%(原液)、より好ましい濃度範囲としては、16%(約2倍希釈)~31%(原液)反応量:前駆体ポリヒドロキシアルカノエート中に含まれる化学式(3)のユニットの比率にも依存するものの、処理前ポリヒドロキシアルカノエート1gに対して、原液過酸化水素水(31%過酸化水素含有)換算で30ml~500ml、より好ましい反応量は、100ml~300mlの範囲である。反応温度:処理液中の濃度にもよるが、30℃~100℃、より好ましい温度としては、80℃~100℃の範囲に選択する。反応時間については、その反応温度にもよるが、10分~180分、より好ましい時間としては、30分~120分の範囲である。

【0110】

前記する条件の範囲で、過酸化水素処理を施すことにより、微生物菌体に蓄積されていた、化学式(3)で示されるユニットを含む前駆体ポリヒドロキシアルカノエートから、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットのうち、少なくとも1種類をポリマー分子中に含むポリヒドロキシアルカノエート、あるいは、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットに加えて、中間原料のポリヒドロキシアルカノエートに由来する化学式(3)で表されるユニットをなお残す

ポリヒドロキシアлкаノエートへと変換できる。その場合、過酸化水素処理の反応条件を選択して、酸化の進行速度、反応量を制御することにより、前記三種の各ユニットの存在比を制御することが可能となる。

【0111】

次に、過酸化化合物として、メタクロロ過安息香酸(MCPBA)を用いる方法について述べる。

【0112】

MCPBAを用いると、フェニルスルファニル基または置換フェニルスルファニル基として存在するスルファニル基(-S-)の酸化は、化学量論的に進行するため、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットの含有比率の制御がし易い。また、その反応条件が温和であるため、ポリヒドロキシアлкаノエート主鎖骨格の切断や活性部位の架橋反応等、不要な副次反応が起こり難い。従って、本発明のポリヒドロキシアлкаノエートの製造方法において、高い選択性で目的とするポリヒドロキシアлкаノエートを製造する上では、メタクロロ過安息香酸(MCPBA)は、非常に好適な過酸化化合物の一つである。

【0113】

一般的な反応条件として、スルファニル基(-S-)をスルフィニル基(-SO-)まで選択的に酸化するためには、中間原料のポリヒドロキシアлкаノエート(前駆体)中のスルファニル基(-S-)を含むユニットモル量、1モルに対して、MCPBAを若干過剰量、具体的には、1.1~1.4モル量の範囲に選択し、クロロホルム中、温度を0℃~30℃の範囲に選択して、反応せしめる。前記の反応条件範囲においては、反応時間を10時間程度とすると、理論値のほぼ90%、20時間程度とすると、理論値のほぼ100%まで、酸化を進行させることができる。

【0114】

また、スルファニル基(-S-)を全てスルホニル基(-SO₂-)まで酸化するためには、中間原料のポリヒドロキシアлкаノエート(前駆体)中のスルファニル基(-S-)を含むユニットモル量、1モルに対して、MCPBAを2モルより若干過剰量、具体的には、2.1~2.4モル量の範囲に選択し、前記と同様の溶媒、温度、時間条件を選択して、反応を行えばよい。

【0115】

さらに、過酸化化合物として他の化合物を用いる例として、過マンガン酸塩を用いる方法について述べる。酸化剤として用いる前記過マンガン酸塩としては、過マンガン酸カリウムが一般的である。過マンガン酸塩の使用量は、化学式(3)で示すフェニルスルファニル基を含むユニット1モルに対して、通常1モル当量以上、好ましくは、2～4モル当量使用するのがよい。

【0116】

反応系を酸性条件下にするためには通常、硫酸、塩酸、酢酸、硝酸などの各種の無機酸や有機酸が用いられる。しかしながら、硫酸、硝酸、塩酸などの酸を用いた場合、ポリヒドロキシアлкаノエートの主鎖のエステル結合が切断され、分子量低下を引き起こす恐れがある。そのため酢酸を用いることが好ましい。酸の使用量は、化学式(3)で示すフェニルスルファニル基を含むユニット1モルに対して、通常、0.2～200モル当量、好ましくは0.4～100モル当量の範囲で用いられる。0.2モル当量に満たない場合には低収率となり、200モル当量を越える場合には酸による分解物が副生するため、いずれの場合も好ましくない。また、反応を促進する目的でクラウン-エーテルを用いることができる。この場合、クラウン-エーテルと過マンガン酸塩とは、錯体を形成し、反応活性が増大する効果が得られる。クラウン-エーテルとしては、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル、ジシクロ-18-クラウン-6-エーテル、18-クラウン-6-エーテルが一般的に用いられる。クラウン-エーテルの使用量は、過マンガン塩1モルに対して、通常1.0～2.0モル当量、好ましくは、1.0～1.5モル当量の範囲で用いることが望ましい。

【0117】

また、本発明の酸化反応における溶媒としては、反応に不活性な溶媒であれば特に限定されず、たとえば、水、アセトン；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等を使用できる。これらの溶媒のなかでも、ポリヒドロキシアлкаノエートの溶解性を考慮すれば、メチルクロリド、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類が好ましい。

【0118】

本発明の前記酸化反応において、化学式(3)で示すユニットを含むポリヒドロキシアルカノエートと、過マンガン酸塩及び酸は一括して最初から溶媒とともに仕込んで反応させてもよく、それぞれを連続的若しくは断続的に系内に加えながら反応させてもよい。また、過マンガン酸塩のみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエートのみを先に溶媒に溶解若しくは懸濁させておき、続いて過マンガン酸塩及び酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。さらには、ポリヒドロキシアルカノエート及び酸を先に仕込んでおき、続いて過マンガン酸塩を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、過マンガン酸塩及び酸を先に仕込んでおき、続いてポリヒドロキシアルカノエートを連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよく、ポリヒドロキシアルカノエート及び過マンガン酸塩を先に仕込んでおき、続いて酸を連続的若しくは断続的に系内に加えて反応させてもよい。

【0119】

反応温度は、通常-20～40℃、好ましくは0～30℃とするのがよい。反応時間は、化学式(3)で示すユニットと過マンガン酸塩の量論比及び反応温度に依存するが、通常2～48時間とするのがよい。

【0120】

化学式(3)で示すフェニルスルファニル基の酸化剤処理により、化学式(3)で示されるユニットを含む前駆体ポリヒドロキシアルカノエートから、化学式(1)ならびに化学式(2)で示されるユニットのうち、少なくとも1種類をポリマー分子中に含むポリヒドロキシアルカノエートへの変換が可能である。

【0121】

本発明の方法により製造される、微生物産生のポリヒドロキシアルカノエートを中間原料とする、ポリヒドロキシアルカノエートポリマーには、スルフィニル構造(-SO-)及びスルホニル構造(-SO₂-)のうち、少なくとも一方を有するユニットが、そのポリマー分子中に含まれている。これらの構造は、かかるユニット末端における、分子中の電子の局在化を強力に促し、その電気的な性質は、従

来のポリヒドロキシアルカノエートと比べ著しく異なっている可能性がある。また、このような電子の局在化により、溶媒に対する挙動も、従来のポリヒドロキシアルカノエートと異なるものとなる。一例を挙げると、ジメチルホルムアミド (DMF) のような極性溶媒にも溶解可能となる。また、熱的特性の制御、特にガラス転移温度の上昇が顕著であり、広範な用途への応用が可能となる。

【0122】

<樹脂組成物および成形品>

上記の方法で得られた PHA に、必要に応じて適宜成形・加工等を施して、所望の形態の成形品を得ることができる。

【0123】

前記の PHA は、それ単独で生分解性樹脂組成物として使用することもできるが、所望の特性を得られる範囲内において、目的に応じて他の樹脂成分とブレンドして使用することもできる。PHA と熱可塑性樹脂の混合比率としては、含有重量において該 PHA が該熱可塑性樹脂よりも多く含有されてなることが好ましい。該樹脂成分として具体的には、ポリエステル系樹脂, ポリスチレン系樹脂, ポリプロピレン系樹脂, ポリエチレンテレフタレート系樹脂, ポリウレタン系樹脂, ポリビニル系樹脂, ポリアミド系樹脂等を例示することができる。中でも、ポリ-ε-カプロラクトンやポリ乳酸等のポリエステル系樹脂を用いることにより、生分解性に優れた樹脂組成物を得ることが可能であるが、ポリスチレン等、他の樹脂成分においても、本発明の方法により生分解性を改善することが可能である。これは、本発明における PHA に上記樹脂をブレンドして成る成形品においては、該 PHA が自然環境中で速やかに分解されるため、成形品の崩壊が早まり、ブレンドされた樹脂においても光分解や生分解を容易に受け得る状態になるためと考えられる。

【0124】

また、必要に応じて、樹脂組成物に樹脂添加剤を添加して使用することもできる。樹脂添加剤としては可塑剤, 熱安定剤, 滑剤, ブロッキング防止剤, 核剤, 光分解剤, 生分解促進剤, 酸化防止剤, 紫外線安定剤, 帯電防止剤, 難燃剤, 流滴剤, 抗菌剤, 防臭剤, 充填材, 着色剤又はこれらの混合物が例示できる。

【0125】

可塑剤として具体的には、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。これら可塑剤の添加量は用途によって異なるが、樹脂組成物100質量部に対して、3～30質量部の範囲で添加すると良い。

【0126】

熱安定剤として具体的には脂肪族カルボン酸塩、具体的には、乳酸、ヒドロキシ酪酸等のナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガ、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。添加量は、樹脂組成物100質量部に対して、0.5～10質量部の範囲が好ましい。

【0127】

滑剤として具体的には、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、金属石鹸、変性シリコーンまたはこれらの混合物等を用いることができる。添加量は、樹脂組成物100質量部に対し、滑剤を0.05～5質量部の範囲が好ましい。

【0128】

光分解促進剤として具体的には、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体、アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体、キノン類、チオキサントン類、フタロシアニンなどの光励起剤、アナターゼ型酸化チタン、エチレン-酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示できる。これらの光分解促進剤を2つ以上混合して用いることも可能である。

【0129】

生分解促進剤として具体的には、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ

酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸などの有機酸、椰子殻活性炭等が例示できる。また、これらの生分解促進剤を2つ以上混合して用いることも可能である。

【0130】

本発明の樹脂組成物は、従来のmcl-PHAやunusual-PHAの熱的特性から制約のあった用途、例えば、機械部品、電気・電子部品、各種熱器具、包装容器、自動車部品等にも使用可能である。

【0131】

例えば、食品包装容器の成形方法は、発泡押し出し成形、無延伸押し出しシート成形、2軸延伸押し出しシート成形、射出中空成形、射出成形のいずれかの手法を用いて、必要があれば2次成形加工を経て製造される。例えば、発泡押し出し成形の場合、生鮮食品用トレー、ドンブリ状や角状の即席麺容器等に成形する前に、まず熔融樹脂に発泡剤であるガスを含浸させ、発泡シートを成形する。得られた発泡シートを所望の形状に2次成形することにより、本発明の目的とする食品包装容器を得ることができる。また、弁当容器あるいはその蓋類、フードパッケージ等も、一旦延伸工程を経て、あるいは経ずしてシートを成形した後、2次成形を施すことにより目的とする食品包装材を得る。一方、射出中空成形や射出成形より得られる食品容器やカップ等も、該食品包装容器の範疇に含まれる。

【0132】

なお、本発明の微生物の培養、微生物細胞からのPHAの回収、並びに、樹脂組成物および成形品等は、上記の方法に限定されるものではない。

【0133】

【実施例】

以下に実施例を示す。なお、以下における「%」は特に標記した以外は質量基準である。

【0134】

(調製例1)

グルタミン酸ナトリウム0.5%、4-(フェニルスルファニル)酪酸0.1%を含むM9培地を、500ml容の振盪フラスコ24本に200mlずつ入れて高温高圧殺菌して

室温まで冷却して培地を調製した。

【0135】

予め、ポリペプトン0.5%を含むM9培地にシュードモナス チコリアイ YN2株を蒔種し、30℃、8時間振とう培養して、菌体培養液を作製した。基質の4-(フェニルスルファニル)酪酸を含む前記培地に、この培養液を2mlずつ加え、30℃、125ストローク/分で振盪培養した。64時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して真空乾燥した。

【0136】

この乾燥菌体ペレットをクロロホルム150mlに懸濁し、35℃で16時間攪拌してPHAを抽出した。抽出液を孔径0.45 μ mのメンブラン・フィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液を冷メタノール中に加えて、PHAを再沈澱させ、沈澱物のみを回収し真空乾燥した。得られたPHAを秤量した結果、889mgであった。

【0137】

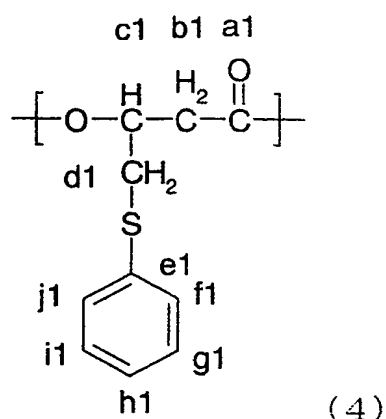
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=24400$ 、重量平均分子量 $M_w=55100$ であった。

【0138】

得られたPHAの構造決定を、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図1に、また同定結果を表1に示す。その結果、化学式(4)で示される3-ヒドロキシ-4-(フェニルスルファニル)酪酸95mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計5mol%を含むPHAであることが確認された。

【0139】

【化19】



【0140】

【表1】

表1

Chemical shift (ppm)	同定結果
2.58	b1
3.09	d1
5.27	c1
7.15	h1
7.26	g1,i1
7.36	f1,j1

【0141】

ここで得られたポリヒドロキシアルカノートは、次の反応に利用した。

【0142】

ポリヒドロキシアルカノエート403mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム10mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、クロロホルム20mlに溶解したメタクロロ過安息香酸をゆっくり加えて攪拌した。75分間、氷浴下で攪拌した後、水100ml及び亜硫酸水素ナトリウムを1000mg加えた。その後、クロロホルムにより抽出を行い、ポリマーを回収した。次に、100mlエタノールを加えて、2回洗浄し、減圧乾燥することでポリマーを377mg得た。

【0143】

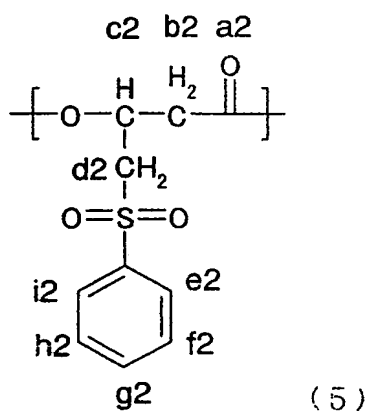
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC:東ソーHLC-8020;カラム:ポリマーラボラトリーPlgel MIXED-C($5\mu\text{m}$) \times 2本;移動層溶媒:0.1重量%LiBr含有DMF;ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=14100$ 、重量平均分子量 $M_w=39200$ であった。

【0144】

得られたポリマーの構造決定は、 ^1H -NMR (FT-NMR:Bruker DPX400; 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒:DMSO- d_6 ; reference:キャピラリ封入DMSO- d_6 ; 測定温度:室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図2に、また同定結果を表2に示す。その結果、化学式(5)によって示される3-ヒドロキシ-4-(フェニルスルホニル)酪酸98mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計2mol%を含むPHAであることが確認された。

【0145】

【化20】



【0146】

【表 2】

表2

Chemical shift (ppm)	同定結果
2.32～2.69	b2
3.68	d2
5.31	c2
7.61	f2,h2
7.71	g2
7.83	e2,i2

【0147】

(調製例 2)

ポリペプトン(日本製薬株式会社製)0.5%、5-(フェニルスルファニル)吉草酸0.1%を含むM9培地を、500ml容の振盪フラスコ24本に200mlずつ入れて高温高圧殺菌して室温まで冷却して培地を調製した。

【0148】

予め、ポリペプトン0.5%を含むM9培地にシュードモナス チコリアイ YN2株を蒔種し、30℃、8時間振とう培養して、菌体培養液を作製した。基質の5-(フェニルスルファニル)吉草酸を含む前記培地に、この培養液を2mlずつ加え、30℃、125ストローク/分で振盪培養した。24時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して真空乾燥した。

【0149】

この乾燥菌体ペレットをクロロホルム200mlに懸濁し、35℃で17時間攪拌してPHAを抽出した。抽出液を孔径0.45 μ mのメンブラン・フィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液を冷メタノール中に加えて、PHAを再沈澱させ、沈澱物のみを回収し真空乾燥した。得られたPHAを秤量した結果、2939mgであった。

【0150】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソー TSK-GEL Super HM-

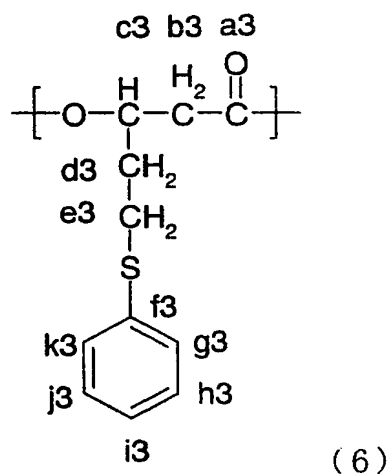
H、溶媒；クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=227100$ 、重量平均分子量 $M_w=671300$ であった。

【0151】

得られたPHAの構造決定を、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリ封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図3に、また同定結果を表3に示す。その結果、化学式(6)に示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸94mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むPHAであることが確認された。

【0152】

【化21】



【0153】

【表 3】

表3

Chemical shift (ppm)	同定結果
1.89	d3
2.42~2.56	b3
2.80~2.90	e3
5.27	c3
7.13	i3
7.23~7.29	g3,h3,j3,k3

【0154】

ここで得られたポリヒドロキシアлкаノートは、次の反応に利用した。

【0155】

ポリヒドロキシアлкаノエート400mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロロホルム10mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、クロロホルム20mlに溶解したメタクロロ過安息香酸1386mgをゆっくり加えて攪拌した。75分間、氷浴下で攪拌した後、水100ml及び亜硫酸水素ナトリウムを3020mg加えた。その後、クロロホルムにより抽出を行い、ポリマーを回収した。次に、100mlエタノールを加えて、2回洗浄し、減圧乾燥することでポリマーを373mg得た。

【0156】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=107300$ 、重量平均分子量 $M_w=275500$ であった。

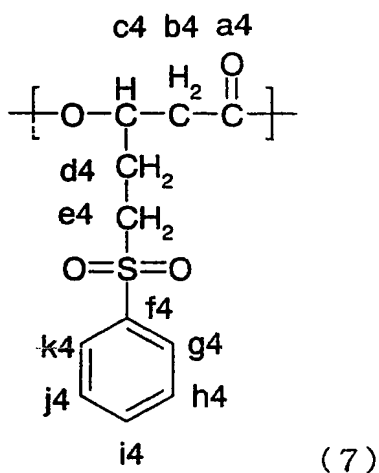
【0157】

得られたポリマーの構造決定は、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図4に、また同定結果を表4に示す。その結果、化学式(7)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸91mol

%, その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計9 mol%を含むPHAであることが確認された

【0158】

【化22】



【0159】

【表4】

表4

Chemical shift (ppm)	同定結果
1.99	d4
2.47~2.60	b4
3.12~3.16	e4
5.18	c4
7.51	h4,j4
7.60	i4
7.84	g4,k4

【0160】

(調製例3)

ここで得られたポリヒドロキシアルカノートは、次の反応に利用した。

【0161】

ポリヒドロキシアルカノエート400mgを100ml容ナスフラスコ中に加え、クロ

ロホルム10mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、クロロホルム20mlに溶解したメタクロロ過安息香酸463mgをゆっくり加えて攪拌した。75分間、氷浴下で攪拌した後、水100ml及び亜硫酸水素ナトリウムを1000mg加えた。その後、クロロホルムにより抽出を行い、ポリマーを回収した。次に、100mlエタノールを加えて、2回洗浄し、減圧乾燥することでポリマーを366mg得た。

【0162】

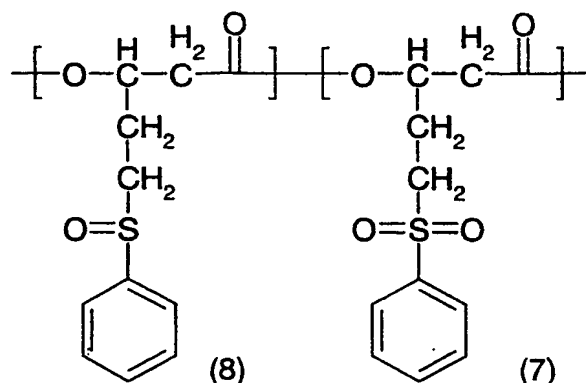
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(東ソーHLC-8020; カラム: ポリマーラボラトリーPlgel MIXED-C($5\mu\text{m}$) \times 2本; 移動層溶媒: 0.1重量% LiBr含有DMF; ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=121300$ 、重量平均分子量 $M_w=286500$ であった。

【0163】

得られたポリマーの構造決定は、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その結果、化学式(8)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルフィニル)吉草酸63mol%、化学式(7)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸31mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計9mol%を含むPHAであることが確認された

【0164】

【化 23】



【0165】

(調製例 4)

ポリペプトン(日本製薬株式会社製)0.5%、5-(フェニルスルファニル)吉草酸0.1%、5-フェニル吉草酸1.0mMを含むM9培地を、500ml容の振盪フラスコ8本に200mlずつ入れて高温高圧殺菌して冷却した後、シュードモナス・チコリアイ・YN2株を植菌し、30℃、125ストローク/分で振盪培養した。44時間後、菌体を遠心分離により回収し、冷メタノールにて一度洗浄して真空乾燥した。

【0166】

この乾燥菌体ペレットをクロロホルム100mlに懸濁し、35℃で16時間攪拌してPHAを抽出した。抽出液を孔径0.45μmのメンブラン・フィルターで濾過した後、ロータリーエバポレーターで濃縮した。この濃縮液を冷メタノール中に加えて、PHAを再沈澱させ、沈澱物のみを回収し真空乾燥した。得られたPHAを秤量した結果、929mgであった。

【0167】

得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=141200$ 、重量平均分子量 $M_w=393800$ であった。

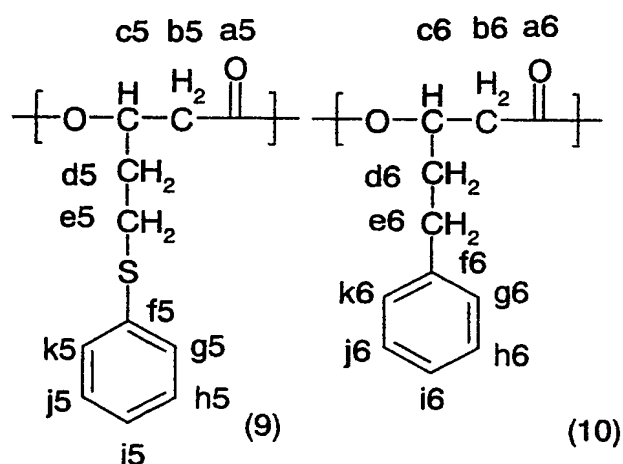
【0168】

得られたポリマーの構造決定を、 $^1\text{H-NMR}$ (FT-NMR: Bruker DPX400

; 共鳴周波数:400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference:キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度:室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図5に、また同定結果を表5に示す。その結果、化学式(9)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸73mol%、化学式(10)によって示される3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸21mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0169】

【化24】



【0170】

【表5】

表5

Chemical shift (ppm)	同定結果
1.88	d5,d6
2.39~2.57	b5,b6,e6
2.78~2.88	e5
5.18~5.27	c5,c6
7.13	i5,g6,i6,k6
7.24	g5,h5j5,k5,h6j6

【0171】

モノマーユニットとして、3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルファニル)吉草酸73mol%、3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸21mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体851mgを300ml容ナスフラスコ中に加え、ジクロロメタン60mlを加えて溶解した。これを氷浴下に置き、酢酸9ml、18-クラウン-6-エーテル2537mgを加えて攪拌した。次に氷浴下で過マンガン酸カリウム2020mgをゆっくり加えて、室温で20時間攪拌した。反応終了後、水50ml及び亜硫酸水素ナトリウム6030mgを加えた。その後、1.0N塩酸により液性をpH1にした。混合溶液中のジクロロメタンをエバポレーターにより留去した後、溶液中のポリマーを回収した。これをメタノール100mlで洗浄し、更に純水100mlで3回洗浄した後、ポリマーを回収した。ここで得られたポリマーをクロロホルムを用いて透析を行い精製した。精製後、減圧乾燥することで目的とするPHAを1137mg得た。

【0172】

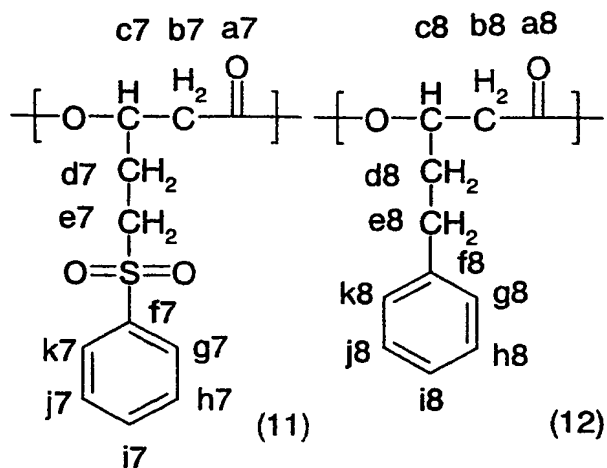
得られたPHAの平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC; 東ソーHLC-8220、カラム; 東ソーTSK-GEL Super HM-H、溶媒; クロロホルム、ポリスチレン換算)により評価した。その結果、数平均分子量 $M_n=42800$ 、重量平均分子量 $M_w=112200$ であった。

【0173】

得られたPHAの構造を特定するため、 ^1H -NMR (FT-NMR: Bruker DPX400; 共鳴周波数: 400MHz; 測定核種: ^1H ; 使用溶媒: CDCl_3 ; reference: キャピラリー封入TMS/ CDCl_3 ; 測定温度: 室温)によって行った。その ^1H -NMRスペクトルを図6に、また同定結果を表6に示す。その結果、化学式(11)によって示される3-ヒドロキシ-5-(フェニルスルホニル)吉草酸71mol%、化学式(12)によって示される3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸23mol%、その他(炭素数4~12の直鎖3-ヒドロキシアルカン酸及び炭素数10若しくは12の3-ヒドロキシアルカ-5-エン酸)合計6mol%を含むポリヒドロキシアルカノエート共重合体であることが確認された。

【0174】

【化25】



【0175】

【表6】

表6

Chemical shift (ppm)	同定結果
1.88	d8
2.00	d7
2.54	b8,e8,b7
3.15	e7
5.18	c8,c7
7.13	g8,i8,k8
7.24	h8,j8
7.51	h7,j7
7.58	i7
7.86	g7,k7

【0176】

(調製例5)

0.5%酵母エキス(オリエンタル酵母工業(株)製)を含むM9培地200mlにシェードモナス・チコリアイ・H45株を植菌し、30℃,125ストローク/分で8時間振盪培養して種菌とした。50Lジャーファーマンターに5-フェニル吉草酸0.1%,

D-グルコース0.5%を含むM9培地 25Lを調製し、ここに種菌を投入し、30℃, 70rpm, 通気量9.4L/分で通気攪拌培養した。48時間後、菌体を遠心分離によって回収し、5-フェニル吉草酸0.1%, D-グルコース 0.5%を含む、窒素源(NH_4Cl)を含まないM9培地 25Lに再懸濁して、更に30℃, 70rpm, 通気量9.4L/分で通気攪拌培養した。48時間後、菌体を遠心分離によって回収し、冷メタノールで一度洗浄して凍結乾燥した。

【0177】

この凍結乾燥ペレットを200mlのクロロホルムに懸濁し、60℃で20時間攪拌して抽出した。抽出液を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過したのち、ロータリーエバポレーターで濃縮し、濃縮液を冷メタノール中で再沈殿させ、更に沈殿のみを回収して真空乾燥して樹脂組成物を15.0gを得た。

【0178】

この樹脂組成物の一部を取り、常法に従ってメタノリシスを行ったのち、ガスクロマトグラフィー-質量分析装置(GC-MS, 島津QP-5050、EI法)で分析し、該樹脂組成物を構成するモノマーユニットのメチルエステル化物の同定を行った。その結果、該樹脂組成物は3-ヒドロキシ-5-フェニル吉草酸ユニットのみを含むPHA から成ることが確認された。

【0179】

(実施例1)

調製例1～4に記載の樹脂組成物を用いて、発泡押し出しシートを成形し、次いで2次成形を施して即席麺容器1～4を作成した。一方、調製例1～4に記載の樹脂組成物とポリスチレン系重合体(スタイロン685、旭化成工業(株)製)とを75:25の質量割合でブレンドし、同様の方法で即席麺容器5～8を作成した。また、同様にして51:49の質量割合でブレンドし、同様の方法で即席麺容器9～12を作成した。質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0180】

(比較例1)

調製例5に記載の樹脂組成物を用いて、発泡押し出しシートを成形し、次いで2次成形を施して即席麺容器9を作成した。一方、調製例5に記載の樹脂組成物

とポリスチレン系重合体(スタイロン685、旭化成工業(株)製)とを75:25ならびに51:49の質量割合でブレンドし、同様の方法で即席麺容器14ならびに15を作成した。さらに、上記ポリスチレン系重合体のみを用いて、同様の方法で即席麺容器16を作成した。質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0181】

(実施例2)

調製例1～4に記載の樹脂組成物を用いて、射出中空成形(インジェクションブローモールディング)により飲料容器1～4を作成した。一方、調製例1～4に記載の樹脂組成物とラクトン系重合体(ポリカプロラクトン、ダイセル化学工業(株)製)とを75:25の質量割合でブレンドし、同様の方法で飲料容器5～8を作成した。また、同様にして51:49の質量割合でブレンドし、同様の方法で飲料容器9～12を作成した。

【0182】

質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0183】

(比較例2)

調製例5に記載の樹脂組成物を用いて、射出中空成形(インジェクションブローモールディング)により飲料容器9を作成した。一方、調製例5に記載の樹脂組成物とラクトン系重合体(ポリカプロラクトン、ダイセル化学工業(株)製)とを75:25ならびに51:49の質量割合でブレンドし、同様の方法で飲料容器14ならびに15を作成した。さらに、上記ラクトン系重合体のみを用いて、同様の方法で飲料容器16を作成した。

【0184】

質量はいずれも、容器1個当たり3.0gとした。

【0185】

(実施例3)

実施例1または比較例1に記載の即席麺容器について、即席麺容器としての品質を比較評価するために以下の評価項目について試験を行った。その結果を表1に示した。

【0186】

○, 好適、△, 使用可能、×, 使用不可能、-, 未試験。

【0187】

生分解性: 土中に6ヶ月間埋設し、肉眼でほぼ確認できなくなるか否かで判断した。なお、表中△は前記期間中でわずかに樹脂の残存物が認められたことを意味し、×は前期期間で生分解が実質的に生じなかったことを意味する。

【0188】

即席麺容器としての品質: 25℃(保存時を想定)および100℃(熱湯注入時を想定)における、硬さ、脆さ、割れ・もれを評価した。

【0189】

TgおよびTm: 示差走査熱量計(DSC; パーキンエルマー社製、Pyris 1、昇温: 20℃/分)で測定を行った。

【0190】

【表7】

表7

容器	生分解性	25℃			100℃			Tg	Tm
		硬さ	脆さ	割れ・もれ	硬さ	脆さ	割れ・もれ		
1	○	○	○	○	○	○	○	91	195
2	○	○	○	○	○	○	○	67	183
3	○	○	○	○	○	○	○	55	172
4	○	○	○	○	○	○	○	57	170
5	○	○	○	○	○	○	○	-	-
6	○	○	○	○	○	○	○	-	-
7	○	○	○	○	○	○	○	-	-
8	○	○	○	○	○	○	○	-	-
9	△	○	○	○	○	○	○	-	-
10	△	○	○	○	○	○	○	-	-
11	△	○	○	○	○	○	○	-	-
12	△	○	○	○	○	○	○	-	-
13	○	×	-	-	×	-	-	19	158
14	○	△	○	△	×	-	-	-	-
15	△	△	○	△	×	-	-	-	-
16	×	○	○	○	○	○	○	93	210

【0191】

(実施例 4)

実施例 2 または比較例 2 に記載の飲料容器について、飲料容器としての品質を比較評価するために以下の評価項目について試験を行った。その結果を表 2 に示した。

【0192】

○, 好適、△, 使用可能、×, 使用不可能、-, 未試験。

【0193】

生分解性: 土中に 6 ヶ月間埋設し、肉眼では確認できなくなるか否かで判断した。なお表中△は前記期間中でわずかに樹脂の残存物が認められたことを意味し、×は前期期間で生分解が実質的に生じなかったことを意味する。

【0194】

即席麺容器としての品質: 25℃ (保存時を想定) および 100℃ (加熱殺菌時を想定) における、硬さ、脆さ、割れ・もれを評価した。

【0195】

Tg および Tm: 示差走査熱量計 (DSC; パーキンエルマー社製、Pyris 1、昇温: 20℃/分) で測定を行った。

【0196】

【表 8】

表8

容器	生分解性	25℃			100℃			Tg	Tm
		硬さ	脆さ	割れ・もれ	硬さ	脆さ	割れ・もれ		
1	○	○	○	○	○	○	○	91	195
2	○	○	○	○	○	○	○	67	183
3	○	○	○	○	○	○	○	55	172
4	○	○	○	○	○	○	○	57	170
5	○	○	○	○	○	○	○	-	-
6	○	○	○	○	○	○	○	-	-
7	○	○	○	○	○	○	○	-	-
8	○	○	○	○	○	○	○	-	-
9	○	○	○	○	○	○	○	-	-
10	○	○	○	○	○	○	○	-	-
11	○	○	○	○	○	○	○	-	-
12	○	○	○	○	○	○	○	-	-
13	○	×	-	-	×	-	-	19	158
14	○	×	-	-	×	-	-	-	-
15	○	×	-	-	×	-	-	-	-
16	○	×	-	-	×	-	-	-	60

【0197】

なお、上記実施例の他、40℃及び140℃となる環境下で本発明の成形品を同様に実験したが、硬さ、脆さ、割れ・もれの点で問題がなく、かつ生分解性が優れることが確認された。

【0198】

【発明の効果】

本発明により、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルフィニル)アルカン酸ユニット、あるいは、3-ヒドロキシ-(置換フェニルスルホニル)アルカン酸ユニットの少なくとも1種類のユニットを有するポリヒドロキシアлкаノエートを少なくとも含む、生分解性と耐熱性や機械的特性が両立した樹脂組成物、成形品及びその製造方法が提供される。

【0199】

本発明の樹脂組成物は、例えば、各種、熱器具、容器、自動車部品等に使用可能

であり、さらに具体的には、例えば、食品用容器、飲料用容器、シャンプー容器やリンス容器等のトイレタリー用容器、薬品用容器、化粧品用容器などの容器に使用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

調製例 1 で得られた 3 - ヒドロキシ - 4 - (フェニルスルファニル) 酪酸を主成分とする PHA の ^1H - NMR スペクトルを示す。

【図 2】

調製例 1 で得られた 3 - ヒドロキシ - 4 - (フェニルスルホニル) 酪酸を主成分とする PHA の ^1H - NMR スペクトルを示す。

【図 3】

調製例 2 で得られた 3 - ヒドロキシ - 5 - (フェニルスルファニル) 吉草酸を主成分とする PHA の ^1H - NMR スペクトルを示す。

【図 4】

調製例 2 で得られた 3 - ヒドロキシ - 5 - (フェニルスルホニル) 吉草酸を主成分とする PHA の ^1H - NMR スペクトルを示す。

【図 5】

調製例 4 で得られた 3 - ヒドロキシ - 5 - (フェニルスルファニル) 吉草酸及び 3 - ヒドロキシ - 5 - フェニル吉草酸を主成分とする PHA の ^1H - NMR スペクトルを示す。

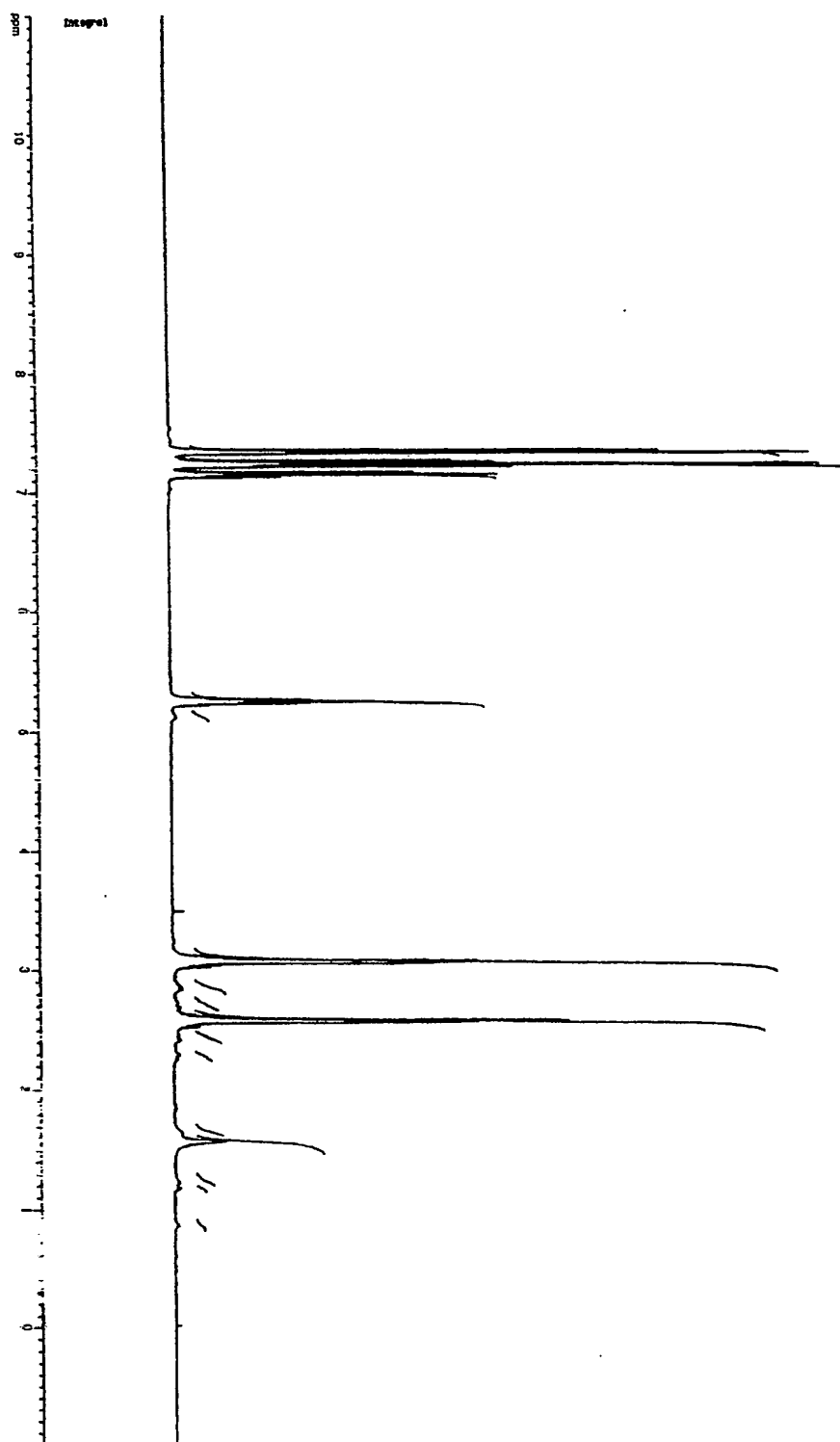
【図 6】

調製例 4 で得られた 3 - ヒドロキシ - 5 - (フェニルスルホニル) 吉草酸及び 3 - ヒドロキシ - 5 - フェニル吉草酸を主成分とする PHA の ^1H - NMR スペクトルを示す。

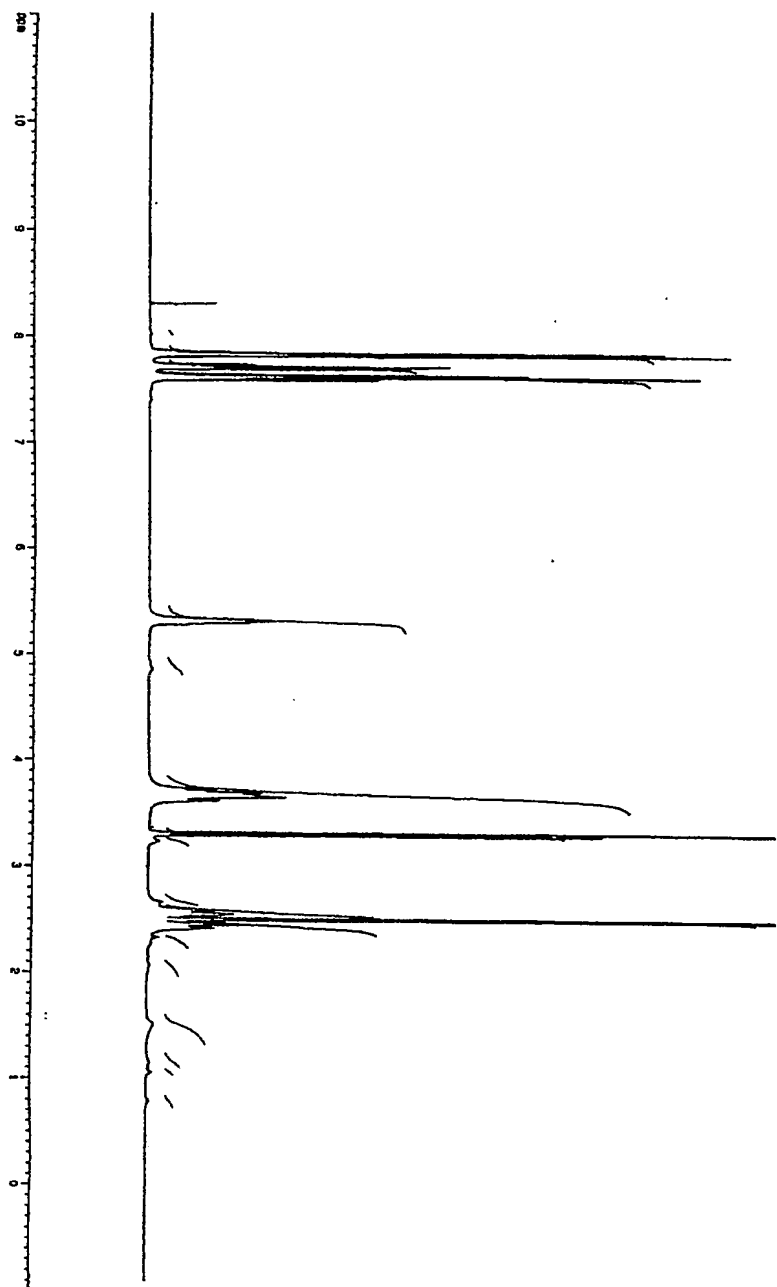
【書類名】

図面

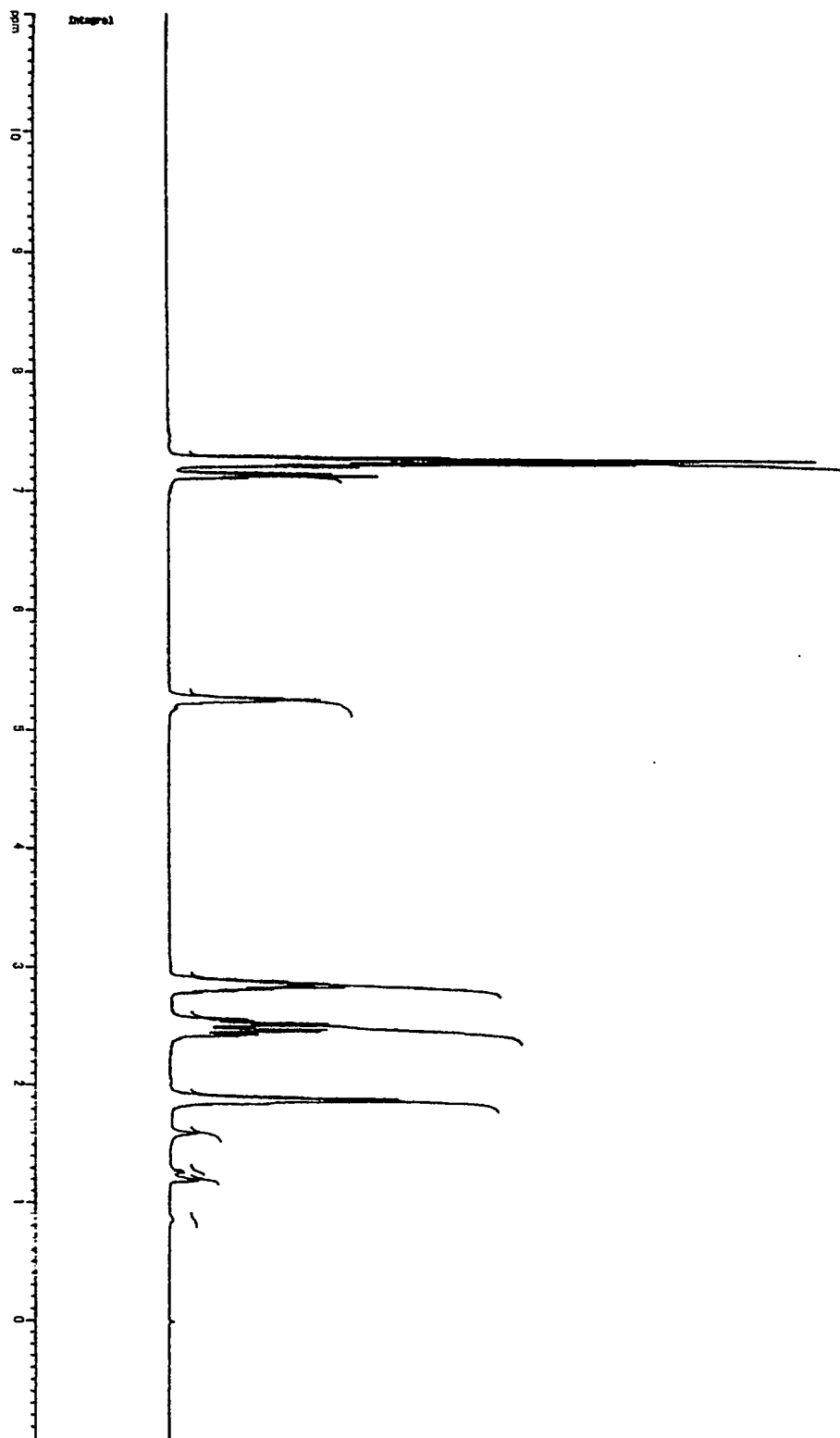
【図 1】



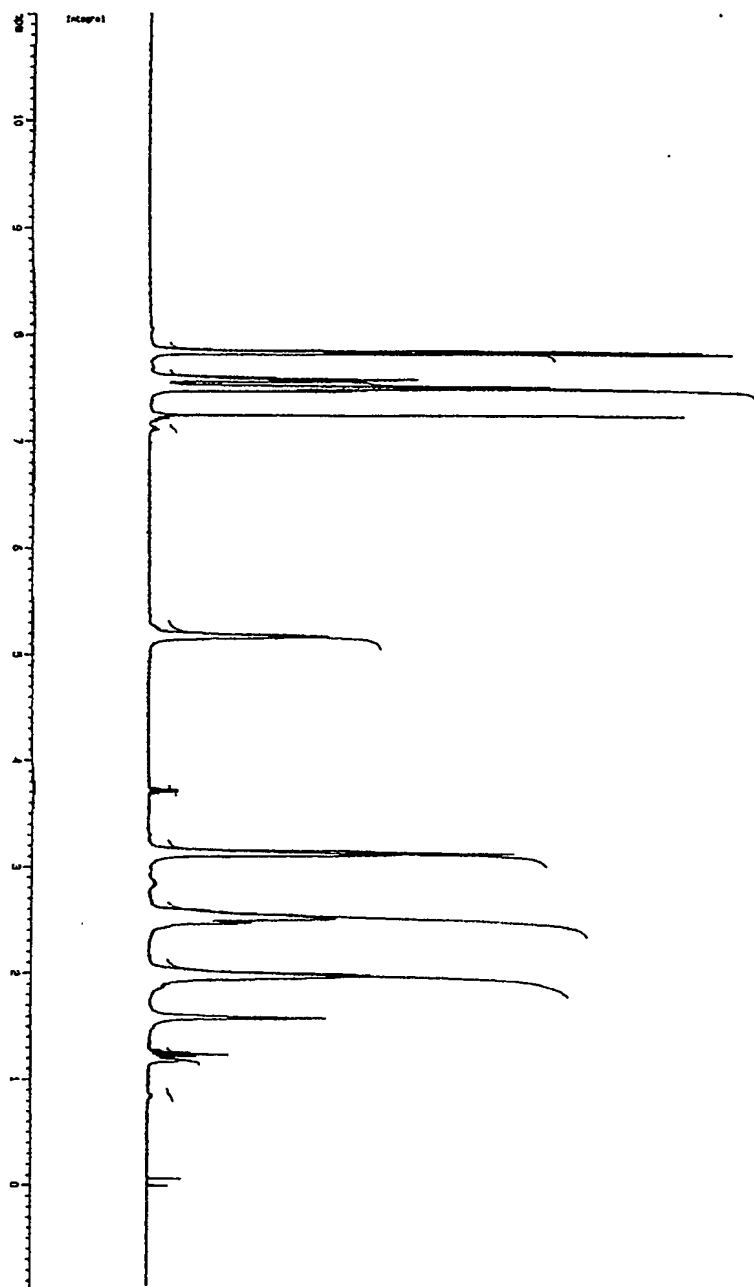
【図 2】



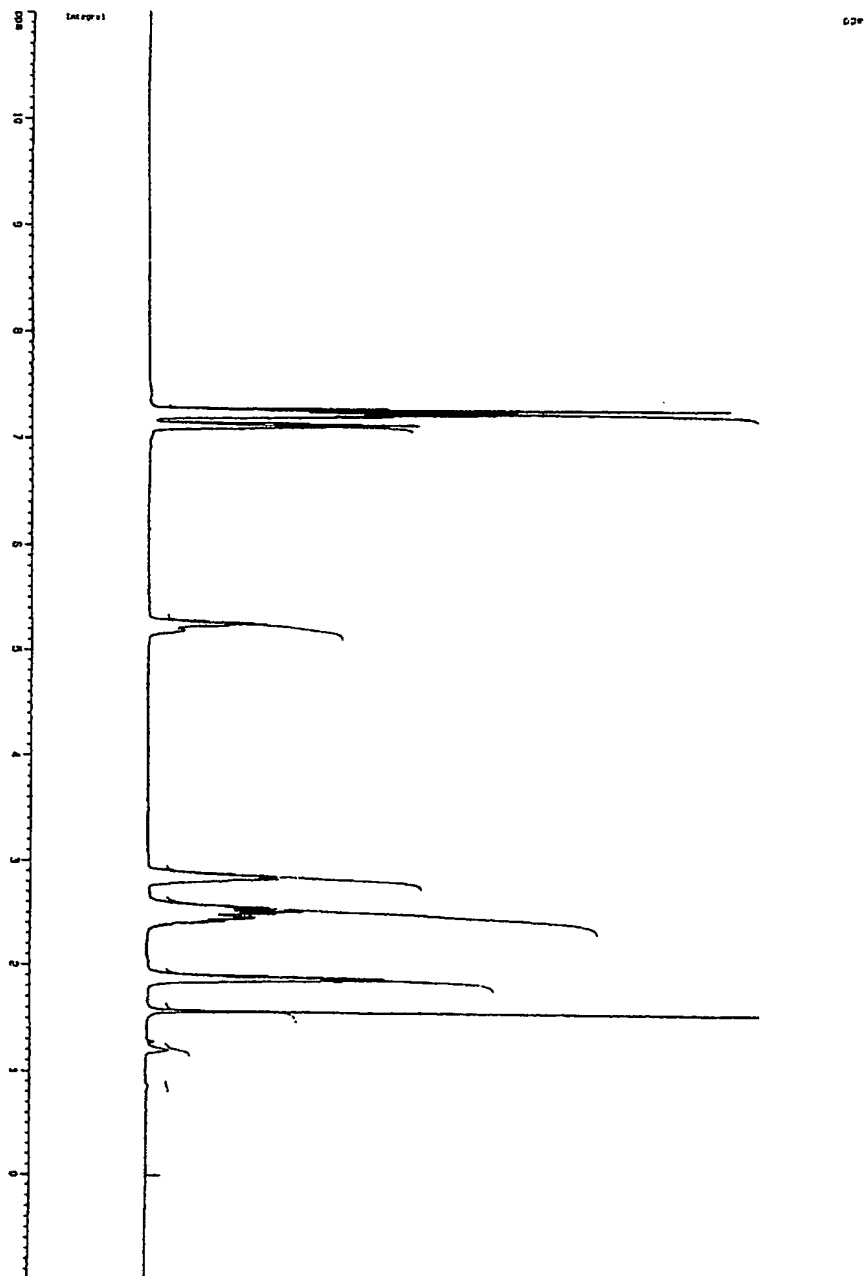
【図 3】



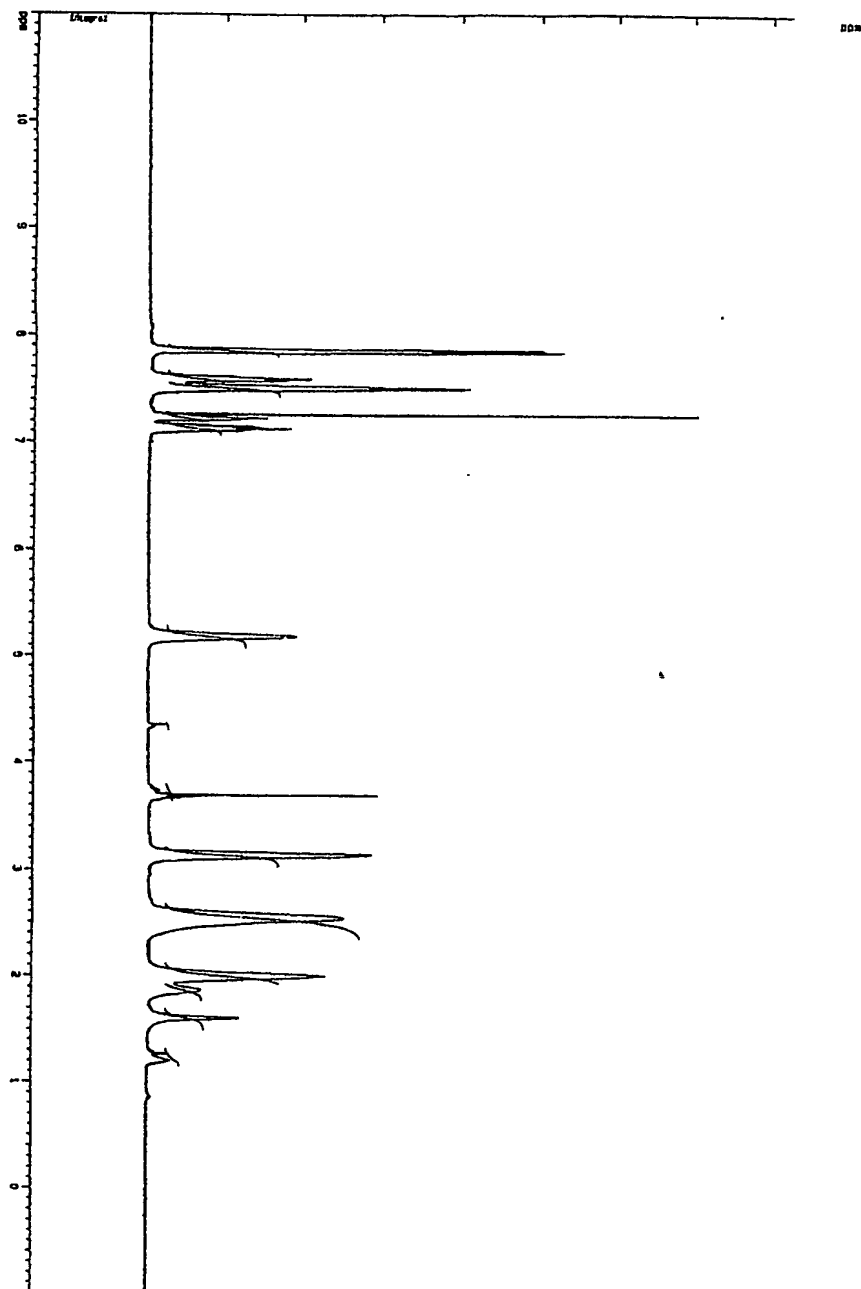
【図 4】



【図 5】



【図 6】



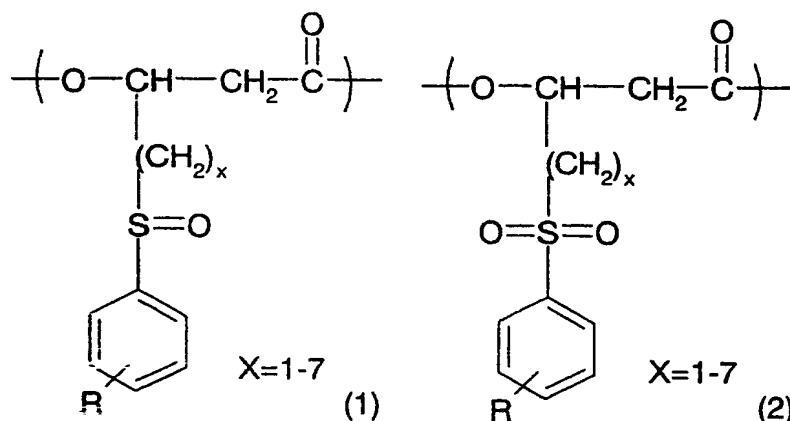
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 生分解性と耐熱性との双方を併せ持ち、環境問題の発生の防止と、成形時の押出成形加工性、機械的特性に優れた樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 化学式(1)(2)に示す群から選ばれた少なくとも1種類のエットを含むPHAから成る樹脂(A)と、他の熱可塑性樹脂(B)とからなる樹脂組成物において、質量組成が(A) > (B)となる樹脂組成物。該樹脂組成物から成形された成形品並びにその製造方法。

【化1】



(R: H、ハロゲン、CN、NO₂、COOR'、SO₂R'' (R': H、Na、K、CH₃ or C₂H₅; R'': OH、ONa、OK、ハロゲン、OCH₃、or OC₂H₅)、CH₃、C₂H₅、C₃H₇、(CH₃)₂-CH- or (CH₃)₃-C-;

Xは各化学式中の範囲内の整数;

いずれの記号も複数エット存在時にはエット毎に独立。)

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 2 5 5 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社